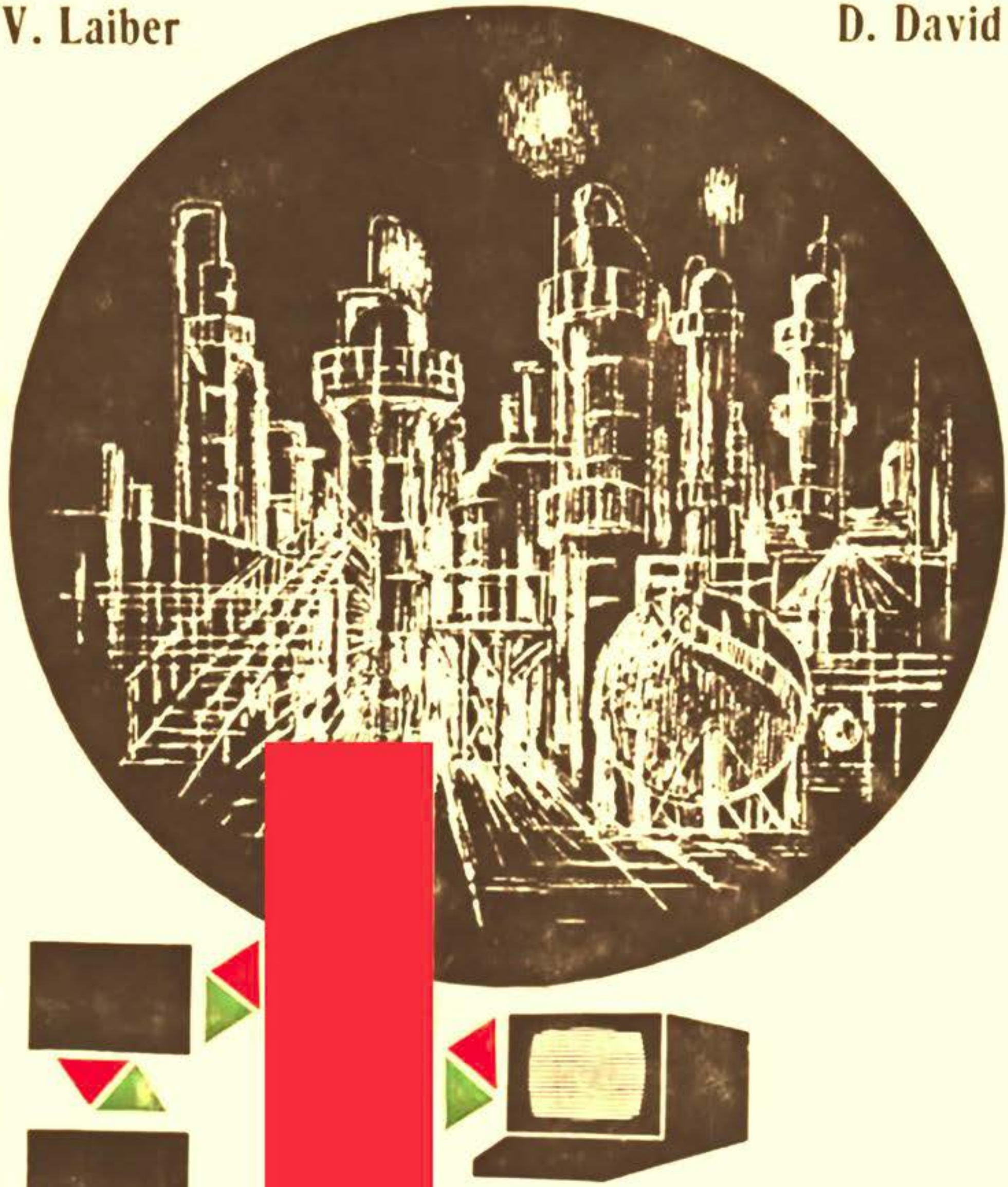
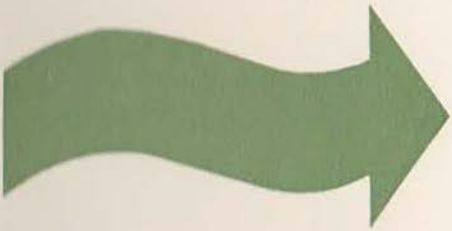
V. Laiber

D. David



Calculatoare electronice în industria chimică



Utilizînd o clasificare pe tipuri de aplicații și domenii de activitate, cu ajutorul unor terminologii mai puțin „cibernetice" și mai mult de inginerie chimică, lucrarea urmărește să răspundă la majoritatea întrebărilor pe care și le pun toți cei care doresc să beneficieze în activitatea lor de avantajele calculatoarelor electronice. Prin trecerea în revistă a numeroase aplicații, prin exemplificarea mai detaliată a unora dintre ele și prin discutarea rezultatelor practice și a unor concluzii mai generale, cartea urmărește să demonstreze necesitatea, oportunitatea și eficiența acestor echipamente, practic, în toate domeniile de activitate legate de industria chimică. Astfel, ea se adresează tuturor celor care i-au dedicat pregătirea și munca, de la studenți și cursanți postuniversitari, proiectanți, cercetători, tehnologi și alți specialiști, pînă la cadre de conducere a unor întreprinderi și institute de cercetare sau învățămînt din industriile cu profil chimic.

PREFAȚA

Dezvoltarea calculatoarelor electronice ilustrează semnificativ scurtarea perioadelor dintre marile invenții ale omenirii și punerea lor în slujba acesteia. Așa cum s-a întîmplat cu majoritatea mijloacelor de producție, și calculatoarele au impus și impun în bună măsură schimbarea relațiilor dintre oameni și unelte, o evoluție în concepția oamenilor față de muncă și modificarea în psihologia oamenilor față de rezultatele muncii lor. Calculatorul electronic este o unealtă, însă utilizarea sa este o știință, informatica, care poate fi considerată drept interdisciplinară. Utilizatorii calculatoarelor trebuie să cunoască astăzi ce să solicite unui constructor de calculatoare, cum să analizeze sistemele, cum să formuleze problemele specifice domeniului lor de activitate, cum să rezolve problemele odată formulate și cum să aprecieze necesitatea, oportunitatea și eficiența utilizării unui calculator pentru rezolvarea problemelor enunțate.

Practic nu există azi nici un domeniu important de activitate, în care calculatoarele să nu-și fi spus cuvîntul, dar în cazul calculatoarelor de proces, industria chimică este principalul beneficiar al acestora.

Apariția calculatoarelor în special în industria chimică și în cercetarea și proiectarea legată de aceasta trebuie privită ca un răspuns al științei, promt ca întotdeauna, la necesitatea de a ridica eficiența economică a tehnologiilor chimice, concretizată în reducerea perioadelor de cercetare, proiectare, construcție și punere în funcțiune a noilor instalații industriale, în creșterea randamentelor și a siguranței în exploatarea lor curentă și în îmbogățirea criteriilor decizionale în activitatea de conducere a acestora.

Pentru perioada de dezvoltare actuală a țării noastre în Directivele Congresului al XI-lea al P.C.R. se menționează: „Se va intensifica ritmul înzestrării economiei cu tehnică de calcul și introducerea sistemelor de conducere cu mijloace de prelucrare automată a datelor, acordîndu-se prioritate dotării întreprinderilor și centralelor industriale". În cadrul politicii de promovare a științei și progresului tehnic, în Programul P.C.R. de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism se subliniază din nou rolul științei, care „trebuie să ajute la producerea de (. . .) mijloace electronice de conducere a activității de producție . . .".

Ca orice echipament nou, cu atît mai mult cu cît el implică și unele metode noi de lucru, este firesc ca la început să existe îndoieli, necunoscute, dileme caracteristice introducerii noului sau chiar rezultate sub nivelul celor estimate, datorită

supraestimării performanțelor calculatorului, față de cele ale Omului, care este și va rămîne principalul factor în succesul acestor aplicații.

Dacă această lucrare va îmbogăți experiența celor care doresc să utilizeze în activitatea lor un calculator, prezentînd cîteva noi realizări celor care doresc să estimeze eficiența unor aplicații, cîteva linii directoare celor care doresc să aleagă un echipament, cîteva metode celor care doresc să-și rezolve o problemă tematică sau cîteva argumente celor care trebuie să decidă asupra realizării unor astfel de aplicații, considerăm că ea își va fi atins scopul.

Dorim să mulțumim și pe această cale tovarășului dr. ing. Dumitru Săndulescu *care ne-a însuflețit în tot timpul pregătirii acestei lucrări, precum și conducerii* Combinatului Petrochimic Pitești *pentru sprijinul continuu acordat în scopul realizării aplicațiilor legate de primul calculator de proces din industria chimică din țara noastră, aflat aici și care ne-a creat și îmbogățit experiența practică în acest domeniu.*

AUTORII

CUPRINS

Prefața 3
1. ASPECTE GENERALE 7
1.1. Introducere 7
1.2. Scurt istoric 10
1.3. Tipuri de calculatoare electronice utilizate în chimie 12
Bibliografie 19

2. PRELUCRĂRI AUTOMATE DE DATE, INDEPENDENTE DE SISTEM . . . 21

2.1. Sisteme informatice în documentare 21
Bibliografie 26
2.2. Aplicații în cercetarea fundamentală și aplicativă 26
2.2.1. Cinetică chimică 29
Bibliografie 44
2.2.2. Proprietăți fizico-chimice 45
Bibliografie 58
2.2.3. Chimia polimerilor 60
2.2.3.1. Studiul reacțiilor de polimerizare 62
2.2.3.2. Studiul structurii și al proprietăților polimerilor 83
Bibliografie 90
2.3. Modelarea proceselor chimice și fizice 92
2.3.1. Proiectarea proceselor și utilajelor 94
2.3.1.1. Proiectarea proceselor de separare 97
2.3.1.2. Proiectarea proceselor de transfer termic 104
2.3.1.3. Proiectarea reactoarelor chimice 107
2.3.1.4. Modelarea utilajelor diverse 116
2.3.1.5. Optimizarea proiectării instalațiilor chimice 118
Bibliografie 133
2.3.2. Optimizarea proceselor industriale 136
2.3.2.1. Optimizarea proceselor de fracționare 141
2.3.2.2. Optimizarea proceselor industriale de absorbție-extracție . 144
2.3.2.3. Optimizarea sintezelor chimice 146
2.3.2.4. Optimizarea instalațiilor complexe 159
Bibliografie 163

3. CALCULATOARE DE PROCES 167

3.1. Necesitatea, oportunitatea și eficiența calculatoarelor de proces în industria chimică 167
Bibliografie 195
3.2. Calculatoarele electronice în rafinării și procese petrochimice de bază . 196
Bibliografie 225

3.3. Conducerea proceselor de sinteză organică cu calculatoare de proces . . 227
Bibliografie 243
3.4. Aplicații ale calculatoarelor electronice în tehnologia chimică anorganică și alte ramuri industriale cu aspect chimic 246
3.4.1. Tehnologie chimică anorganică 247
3.4.2. Tehnologia materialelor de construcții 253
3.4.3. Metalurgie neferoasă 254
3.4.4. Conducerea prin calculatoare de proces a vopsitoriilor chimice . . 254
3.4.5. Poluare 256
3.4.6. Conducerea prin calculator a utilajelor de prelucrare a maselor plastice 257
Bibliografie 262

4. ECHIPAMENTE DE CALCUL ELECTRONIC ÎN LABORATOARELE INDUSTRIALE 264

4.1. Echipamente de analiză de proces 268
4.2. Utilizarea calculatoarelor în laboratoarele de cromatografie 275
4.3. Aplicații ale calculatoarelor în spectroscopie 284
4.4. Aplicații în determinări analitice diverse 287
4.5. Sisteme informaționale integrate în laboratoare 291
4.6. Aplicații ale calculatoarelor în instalații pilot și semiindustriale . . . 305
Bibliografie 310

1. Aspecte generale

1.1. Introducere

La analiza sistemelor naturale şi sociale ale lumii contemporane şi la problemele legate de *masă* şi *energie* s-a adăugat în acest secol şi o a treia entitate, indisolubil legată de primele două, *informaţia*. Cu cît spiritul cercetător uman pătrunde mai mult în esenţa fenomenelor naturale, în scopul cunoaşterii şi utilizării legităţilor care le domină, el descoperă date imense pe care, parţial şi selectiv, trebuie să le utilizeze pentru găsirea unor alte şi alte legităţi. Este firesc că, în stadiul actual al ştiinţei, volumul de informaţii a devenit atît de vast încît evidenţa, selecţia, prelucrarea şi, implicit, valorificarea lui prin mijloacele clasice, manuale, a devenit nerealizabilă.

Dinamica de astăzi a cercetării ştiinţifice şi tehnologice a impus un asemenea ritm de valorificare a informaţiilor încît doar echipamentele de calcul electronic fac posibilă realizarea lui.

Astfel, se explică şi utilizarea la o scară deosebit de extinsă a calculatoarelor electronice în toate domeniile chimiei teoretice şi aplicative, o ramură cu un ritm de dezvoltare deosebit de susţinut atît pe plan mondial, cît şi în România de astăzi.

Volumul imens de informaţii sub forma primară nu mai poate fi prelucrat nici de om, nici de calculatoarele electronice, decît sub o formă comprimată. Tendinţa de condensare a informaţiilor, în scopul formulării unor grupuri strînse de mărimi caracteristice, care să fie uşor interpretabile de utilizatori şi să descrie semnificativ un fenomen oarecare, este o tendinţă veche a cercetătorilor şi datează de mult timp înaintea apariţiei calculatoarelor electronice. Un exemplu va ilustra această tendinţă în studiul transferului de masă, fenomen de importanţă deosebită, atît în procesele industriale fizico-chimice de separare, cît şi în cele de cataliză eterogenă.

S-a constatat de pildă, că o caracteristică a fenomenului este raportul dintre transferul de masă în curentul principal şi transferul de masă prin difuziune.

Pe de altă parte, transferul de masă în curentul principal a fost caracterizat de raportul dintre forţa de inerţie şi forţa datorită viscozităţii, raport

cunoscut în similitudinea hidrodinamică sub denumirea de numărul lui Reynolds:

$$N_{Re}=LV\rho/\mu$$

în care:

L este dimensiune caracteristică, [L];
V — viteza de curgere a fluidului, [L/θ];
ρ — densitatea fluidului, [M/L³];
μ — viscozitatea dinamică, [M/Lθ].

Transferul de masă prin difuziunea în curgere a fost exprimat prin raportul dintre viscozitatea cinematică μ/ρ și difuzivitatea moleculară D, [L²/θ]. grup adimensional, cunoscut sub denumirea de numărul lui Schmidt: $N_{Sc}=\mu/\rho\ D$.

Astfel, transferul de masă a fost caracterizat foarte conprehensiv prin raportul adimensional, denumit numărul lui Péclet:

$$N_{Pe}=LV/D$$

care este deci produsul altor mărimi adimensionale:

$$N_{Pe}=N_{Re}\cdot N_{Sc}.$$

Informațiile primare care influențează acest fenomen, dimensiunile utilajului și proprietățile fizice ale fluidului au fost deci comprimate pentru a fi simplu și corelat utilizabile, de exemplu, de proiectanți, care la rîndul lor, cunoscînd expresia grupurilor adimensionale și valorile lor optime pentru o anumită performanță a procesului, pot calcula, la altă scară, dimensiunile utilajelor pentru un anumit fluid cu proprietăți cunoscute.

În cazul calculatoarelor electronice, ele trebuie să primească, fie astfel de informații condensate sub forma unor modele matematice, fie coduri și programe pentru a comprima ele însile informațiile primite. Utilizatorii, la rîndul lor, trebuie, fie să cunoască cheile de *decomplexare a informațiilor prelucrate și primite din calculator*, fie să programeze decodificarea acestora într-un limbaj inteligibil de un operator uman.

Desigur că exemplul acesta foarte simplu nu face decît să definească, în mare, necesitatea comprimării informațiilor. Este adevărat că nici un calculator n-ar putea poseda memorie suficientă pentru toate informațiile, fără nici o comprimare sau selecție a lor, dar în nici un caz, comprimarea informațiilor nu s-a făcut pentru scopul în sine de a utiliza un calculator și benzile sale magnetice în locul arhivelor și registrelor.

Selectarea, prelucrarea și transmiterea informațiilor nu mai este practic posibilă în mod eficient și rațional decît cu ajutorul calculatoarelor, iar comprimarea datelor nu este decît o verigă absolut necesară întregului flux informațional elaborat cu o finalitate bine determinată.

Fluxul informațional este de fapt un circuit care pleacă de la informații singulare și ajunge tot la acestea, incluzînd următoarele etape:

— culegerea informațiilor singulare,
— cuprinderea acestora în complexe de informații,
— prelucrarea și transmiterea complexelor de informații,

— recepția informațiilor sub formă complexată,
— descompunerea complexelor în informații singulare,
— utilizarea informațiilor singulare.

Comprimarea informațiilor individuale nu este numai absolut necesară pentru vehicularea acestora, dar determină în mod decisiv și performanțele prelucrării de date. Gradul de comprimare determină atît partea fizică (*hardware*), în special memoriile calculatoarelor, cît și sistemele de programe (*software*) [1].

Există din punct de vedere economic o limită critică a echilibrului hard-seft, dincolo de care se preferă extinderea memoriei în dauna unui grad mai mic de comprimare, deoarece elaborarea programelor devine deosebit de laborioasă.

Este cazul, de exemplu, al compilatoarelor destul de voluminoase ale limbajelor formale evoluate.

Eficacitatea și eficiența comprimării datelor tehnice trebuie privite sub două aspecte care le limitează. Pe de o parte, numărul de informații tehnice să fie suficient de mare pentru a oferi o rațiune comprimării, iar pe de altă parte, gradul de comprimare are o limită, dincolo de care decomplexarea informațiilor devine dificilă.

Echipamentele electronice de prelucrare a datelor au fost continuu perfecționate, iar sistemele de programe, în special cele de aplicație, cuprind astăzi practic toate domeniile chimiei.

Cele de un grad deosebit de generalitate au devenit produse brevetate și comercializate.

În 1973 existau numai în SUA peste 250 de programe standardizate comercializate, specifice pentru industria chimică [2].

Ele au fost elaborate pentru culegerea, clasificarea, regăsirea și prelucrarea datelor de laborator și din instalații tehnologice, pentru prelucrarea datelor în cromatografie, spectrofotometrie și spectrometrie de masă, pentru calculul proprietăților chimice și fizico-chimice ale substanțelor și ale amestecurilor, pentru proiectarea utilajelor, proceselor și instalațiilor chimice complexe și calculul cheltuielilor de proiectare, construcții și montaj. Pachete de programe sînt livrate pentru calcule economice, pentru optimizarea proceselor chimice în toate fazele, de la piloți la complexe industriale, pentru conducerea prin calculator a proceselor chimice și petrochimice. S-au pus la punct programe standard de aplicații pentru procese chimice și din alte ramuri industriale, sau din domenii, cum sînt industria metalurgică, industria materialelor de construcții, exploatarea zăcămintelor de petrol și gaze sau pentru poluare.

Specializarea în acest domeniu nou al calculatoarelor electronice a devenit atît de profundă, încît aproape nu mai există producători unici de echipamente și de programe.

Întreprinderi specializate fabrică unitățile centrale ale calculatoarelor, altele produc echipamente periferice, iar birouri și instituții profilate pe *programare*, *consulting* sau *engineering* elaborează pachete de programe pentru cele mai diverse aplicații. Reprezentanțe, sucursale, filiale și firme subsidiare, într-un număr foarte mare de țări de pe cele cinci continente, asigură succesul implementărilor echipamentelor de calcul. Numai

în Anglia au existat în anul 1970 peste 60 de astfel de filiale, dintre care aproape jumătate specializate în software [3].

Desigur însă, că utilitatea reală a calculatoarelor electronice constă în faptul, că cei care le programează şi le utilizează obţin unele din cele mai mari beneficii posibile: cunoaşterea profundă a fenomenelor şi proceselor modelate şi programate, crearea premiselor pentru viitoarele perfecţionări. Iată de ce eforturile pe plan naţional în domeniul informaticii sînt sprijinite şi îndrumate prin directivele de Partid şi de Stat privind dezvoltarea economico-socială a ţării noastre.

1.2. Scurt istoric

Calculatorul electronic a devenit azi un mijloc de producţie tipic acestui secol, care a beneficiat deosebit de rapid şi intens de cuceririle tehnicii şi ale ştiinţei. Dinamica dezvoltării principiilor de bază ale calculatoarelor şi mai ales dinamica aplicării lor în cele mai diverse domenii ale activităţii umane, multe dintre ele imprevizibile încă acum două decenii, au fost însă cele mai spectaculoase dintre toate.

Dar ca toate mijloacele actuale de producţie, şi apariţia calculatoarelor electronice trebuie privită ca produsul gîndirii logice şi tehnice ale generaţiilor timp de circa trei sute de ani.

Performanţele de azi ale calculatoarelor, în ceea ce priveşte viteza şi precizia de calcul, fiabilitatea şi flexibilitatea în aplicaţii, trebuie însă privite ca produsul unei intercondiţionări şi stimulări reciproce între cerinţele utilizatorilor, posibilităţile constructorilor şi imaginaţia programatorilor.

Principiile logice de calcul mecanizat şi primele lor aplicări apar după 1600 odată cu W. Schickard, Pascal şi Leibnitz, principiul cartelelor perforate a fost găsit în 1728 (G. Falcon). Adevăraţii „părinţi" ai automatelor de calcul pot fi consideraţi însă Ch. Babbage, inventatorul principiului *maşinii analitice programate* şi H. Hollerith, posesorul brevetului pentru cititorul de cartele. Începînd din primii ani ai secolului nostru, electronica a făcut posibilă atingerea unor performanţe cu totul excepţionale pentru acei ani, iar în 1944 a apărut primul calculator automat (ASCC), ca produs al colaborării dintre prof. H. H. Aiken (Universitatea Howard, Cambridge S.U.A.) şi IBM. Începînd din acest moment, este greu de urmărit evoluţia extrem de rapidă în acest domeniu.

Primul calculator electronic propriu-zis apare în 1946. Este calculatorul ENIAC („calculator şi integrator numeric electronic"), înzestrat cu tuburi electronice. După doar 12 ani este deja clasificat în *„prima generaţie"*, căci apare *„generaţia a doua"*, caracterizată prin utilizarea elementelor solide semiconductoare, a tranzistorilor şi a elementelor de ferită.

Spre deosebire de primele calculatoare, relativ încete şi greu programabile, doar prin biţi, calculatoarele din noua generaţie permit programarea în limbaje simbolice evoluate, posedînd compilatoare şi asambloare speciale. În 1964 apare generaţia a treia de calculatoare, caracterizate prin tehnici constructive noi, miniaturizate şi compactizate şi, desigur, prin performanţe superioare.

Eficienţa acestora a fost mult îmbunătăţită datorită elaborării unor sisteme de operare care au permis prelucrarea întreruperilor externe în ordinea nivelelor de priorităţi, prelucrarea datelor în regim de acces multiplu sau în divizare de timp („time sharing"), utilizări mai diverse şi mai raţionale ale memoriilor unităţilor centrale datorită multiprogramării, precum şi crearea unor vaste reţele ierarhice de calculatoare, prin posibilităţile de teleprelucrare a datelor.

Ceea ce a adus însă nou şi util generaţia a treia şi ceea ce a făcut ca la un simpozion de aplicaţii ale calculatoarelor la Congresul Mondial ISF-ACCS de la Chicago (1970) să se afirme că nu este departe ziua în care calculatoarele se vor putea comanda prin poştă, este minicalculatorul electronic, care desigur însă că de atunci a devenit şi el mai puternic [4].

Generaţia a patra, lansată de curînd, aduce puţine noutăţi în ceea ce priveşte echipamentele electronice şi mai multe din punctul de vedere al funcţiunilor realizate (5).

Printr-o nouă concepție constructivă și de acces la memorie, printr-un nou mod de abordare a funcțiilor programate, sistemele de calcul au devenit mai flexibile [6] și oferă utilizatorilor mult mai multe posibilități de intervenție operativă, optimizată în procesele supervizate.

Foarte perfecționate, ca echipamente de calcul, au devenit astăzi calculatoarele de proces. În ceea ce privește tendințele în viitorul calculatoarelor, ele pot fi grupate în perfecționările aduse sistemului fizic (hardware) și ale sistemelor de programare destinate utilizării programate a echipamentelor (software) [7]. Fie că sînt declarate sau nu ca fiind de generația a patra, calculatoarele noi sînt mai mici și de construcție modulară, ceea ce permite extinderi ușoare și ieftine.

Noile tipuri de calculatoare sînt integrabile în sisteme ierarhizate și concepute astfel, încît să permită implementarea lor rapidă și ușoară în orice mediu industrial cu grad normal de poluare.

Desigur că noile tehnologii constructive permit și viteze de calcul deosebit de mari (pînă la 300—400 de nanosecunde).

Programele de sistem rezolvă cele mai diferite situații în care se impune salvarea unor date în memoria externă și autoreîncărcarea programelor după rezolvarea situațiilor critice, cum ar fi de exemplu căderile de curent. Reducerea timpului de calcul se obține în mare măsură și datorită unei organizări mai raționale ale memoriei centrale.

Sistemele moderne de operare permit chiar și pe echipamente de calcul de capacitate mică și medie, exploatarea lor cu maximum de eficiență, datorită sistemelor de prelucrare în regim de divizare a timpului (time sharing) și multiprogramare. La acestea se adaugă organizarea *memoriilor virtuale* care permit o operare și mai eficientă. Timpul relativ de prelucrare electronică a datelor se reduce sensibil și datorită perfecționării teleprelucrării datelor prin terminale, ale căror grad de programabilitate este de asemenea într-o dezvoltare ascendentă. În ceea ce privește programele de aplicații, acestea vor fi de tipul *pachetelor complete*.

Deși uneori memoria unității centrale pentru compilarea acestora necesită o extindere, se consideră că aceasta este mai economică decît asigurarea forțelor proprii de programare.

Este deosebit de greu de prevăzut ce va aduce viitorul pentru programele de aplicație, deoarece necesitățile de viitor ale utilizatorilor devin într-un ritm extrem de rapid realități ale prezentului. Eforturile umane și materiale înglobate în programele standard de aplicații sînt de o amploare deosebită și acestea au început de cîțiva ani să fie considerate produse comercializabile de inteligență. Firme mari, cum este IBM de exemplu, oferă o serie de produse software exclusiv împreună cu licență pentru utilizarea lor [8].

Se prevede în viitorul foarte apropiat, perfecționarea limbajelor simbolice, modulare, precum și a programelor generale de achiziție și validare a datelor. O importanță deosebită va fi atribuită perfecționării programelor de diagnoză rapidă a erorilor. De asemenea, mărirea fiabilității echipamentelor de calcul, inclusiv a perifericelor, constituie o preocupare majoră a constructorilor de calculatoare.

Ceea ce are însă o importanță cu totul specială, este pregătirea cadrelor care vor trebui să programeze și să exploateze calculatoarele și desigur a acelora, care vor beneficia de performanțele deosebite ale acestora.

Este o constatare devenită clasică aceea că o foarte mare parte a calculatoarelor existente sînt folosite mult sub capacitatea lor, atît în ceea ce privește memoria disponibilă, cît și timpul efectiv de calcul. Aceasta se datorează unei asincronizări tipice tuturor mijloacelor de producție, între performanțele tehnice latente ale acestora și nivelul la care sînt utilizate, nivel determinat de pregătirea tehnică și psihică a celor ce le utilizează.

Iată deci, că atunci cînd se întocmesc prognoze ale dezvoltării în viitorul foarte apropiat al echipamentelor de calcul electronic în industria chimică, se impune cu necesitate luarea în considerare a tuturor factorilor legați de elementul *O m.* Este vorba de orientarea învățămîntului de toate gradele spre familiarizarea tinerilor cu noțiunile de logică și de organizare, spre tratarea matematică a fenomenelor caracteristice științelor naturii și științelor sociale, spre tratarea tuturor problemelor, drept funcții de optimizare.

În acest sens este deosebit de semnificativă adoptarea obligatorie a limbajului „Fortran" în locul unei limbi străine pentru obținerea *diplomei Ph. D.* în cele mai reputate universități americane [9].

Mai dificile de rezolvat sînt aspectele legate de modificarea și flexibilitatea concepțiilor de proiectare, cercetare, operare, organizare și conducere ale oamenilor, obișnuiți doar cu mijloacele clasice de lucru.

Toate aceste eforturi pe toate planurile și în toate domeniile importante ale chimiei sînt însă în mod obiectiv necesare. Astăzi de obicei se consideră, că implementarea unui calculator electronic într-un domeniu oarecare de activitate în ramurile chimiei este oportună datorită ușurării

anumitor operații cu caracter financiar-contabil sau datorită obținerii unor beneficii materiale importante în procesele tehnologice sau în activitățile de proiectare sau cercetare.

Fără a putea preciza un număr de ani este cert că în viitorul apropiat vor fi tot mai numeroase acele aplicații ale calculatoarelor, care efectiv nu se vor mai putea rezolva cu mijloacele manuale. Totuși, calculatoarele sînt mijloacele prezentului, și unele cifre semnificative vor ilustra dezvoltarea impetuoasă a utilizării lor.

În anul 1965 s-au publicat rezultatele unei anchete efectuate în 800 de mari firme americane [10]. În ceea ce privește gradul de dotare cu calculatoare electronice al întreprinderilor chestionate, industria chimică împreună cu ramurile colaterale s-au situat pe locul al treilea.

În ierarhia aceasta, pe primele două locuri s-au situat întreprinderile din industria aerospațială și cea de automobile, unde toate firmele chestionate au dispus de calculatoare electronice, fiind urmate de industria chimică, ramură în care 98% din firme au confirmat existența calculatoarelor electronice în întreprinderile lor.

La sfîrșitul anului 1966, pe plan mondial existau 44 550 de sisteme electronice de calcul, din care aproape 40 000 doar în S.U.A.

Dintre acestea, 70% erau folosite în industrie, iar dintre acestea din urmă 20% erau destinate conducerii directe a proceselor tehnologice [11].

În Europa, în anul 1968, erau instalate 7 000 de calculatoare, din care 38% funcționau în folosul industriei, iar dintre acestea 31% în beneficiul direct al industriei chimice, alimentare și petrolului [12]. Aceeași sursă indică un număr de 50 000 de calculatoare în anul 1970.

În ultimii 10 ani, principalele probleme formulate de beneficiarii calculatoarelor au fost acelea de cuplare ale acestora la procesele de producție. Desigur că răspunsurile ciberneticienilor și ale electroniștilor nu au întîrziat, iar realizările cele mai spectaculoase și mai complexe s-au concretizat în sistemele informaționale dependente de sistem și în timp real.

Prima caracteristică se referă la modul de acces la memoria calculatorului, iar a doua, la viteza de răspuns a acestuia.

Dat fiind că apariția și rapida dezvoltare a acestor echipamente de o factură specială a ridicat probleme deosebit de complexe și cu totul noi, lor li s-a rezervat un capitol special.

1.3. Tipuri de calculatoare electronice utilizate în chimie

Calculatoarele electronice nu trebuie privite doar din punctul de vedere al componentelor lor electronice și al performanțelor fizice de calcul. Atunci cînd se apreciază un calculator de către un analist de sistem și în special de un chimist, se ține cont nu doar de viteza ciclului în memorie sau a transferului de date de pe memoria externă, ci și de posibilitățile oferite de acesta, în rezolvarea problemelor specifice fiecărui utilizator.

Mai mult chiar, pentru un utilizator potențial al unui calculator, software-ul este de o importanță cel puțin egală cu hardware-ul.

Eficiența oricărei aplicații depinde în măsura cea mai mare de posibilitățile de compilare ale calculatorului, de multitudinea și diversitatea programelor pe care le poate executa și de modul în care le execută. Recentele sisteme de operare au demonstrat că, spre mărirea performanțelor globale în prelucrarea datelor nu se mai tinde în primul rînd prin perfecționarea tehnologiilor de fabricare a memoriilor, ci printr-o mai rațională organizare și partiționare a memoriei unității centrale. Această tendință se observă la toate tipurile de calculatoare.

Desigur că echipamentele de calcul electronic pot fi clasificate din foarte multe puncte de vedere (tabelul 1), însă pentru analistul unui sistem tehnologic, pentru un proiectant sau pentru un cercetător științific, clasificările din punc-

Tabelul 1

Clasificări ale calculatoarelor electronice

Criterii de clasificare	Tipuri de calculatoare
A)Evoluţia constructivă	— generaţia I — generaţia a II-a — generaţia a III-a — generaţia a IV-a
B)Tipul circuitelor	— analogice — numerice (digitale) — hibride
C)Capacitatea memoriei centrale	— mici: pînă la 8 K cuvinte — medii: pînă la 48 K cuvinte — mari: peste 48 K cuvinte
D)Tipul de acces la memorie	— acces serial (prin purtători de informaţii) — acces aleatoriu (interfaţă la proces)
E)Timpul relativ de prelucrare a datelor	— în timp real — în timp independent — cu acces multiplu — cu divizare de timp (time-sharing) — programare multiplă (multi-programming) — cu procesoare multiple (multiprocessing)
F)Funcţia în sisteme ierarhice	— primare sau terminale — intermediare sau de transmitere a datelor — centrale
G)Funcţia operării în timp real	— calculatoare de achiziţia datelor — calculatoare de supraveghere a proceselor — calculatoare de conducere a proceselor; — în regim de ghid operator — de reglare analogică indirectă — de reglare numerică directă

tul de vedere al modului de operare și al sistemelor de programare sînt primordiale.

Generația în care se încadrează, parțial sau în întregime, un calculator, oferă doar informații generale despre viteza și întreținerea acestuia.

Tipul circuitelor are o importanță deosebită pentru calculatoarele independente de sistem și trebuie ales în funcție de natura aplicațiilor. În chimie, tratarea problemelor de cinetică, termodinamică, transfer de căldură, transfer de masă și altele, poate implica uneori rezolvarea unor sisteme de ecuații diferențiale.

Pe calculatoare analogice, simularea acestora se face în mod paralel, ceea ce scurtează mult timpul de calcul, însă acest mod de prelucrare a datelor necesită echipamente de dimensiuni foarte mari. Datorită naturii seriale a prelucrării datelor în calculatoarele digitale (numerice) spațiul de memorie necesar este mult redus, însă timpul de calcul este mai lung și, implicit, mai costisitor. În unele calcule de proiectare, considerînd regimuri staționare ale proceselor, de exemplu în proiectarea reactoarelor cu agitare, modelul este redus la un sistem de ecuații algebrice neliniare, la rezolvarea cărora prin metode iterative, în majoritatea cazurilor calculatoarele numerice sînt deosebit de eficiente.

Pentru rezolvarea unor modele deosebit de complexe, care conțin și sisteme de ecuații diferențiale cea mai eficientă s-a dovedit a fi cuplarea unui calculator analogic cu unul numeric, creînd calculatoarele hibride, utilizate cu un deosebit succes, de exemplu în proiectarea unor reactoare chimice de tip tubular [14].

Datorită progreselor făcute în ultimii ani în tehnologia circuitelor integrate și a atingerii unor performanțe uluitoare în ceea ce privește viteza de calcul a echipamentelor numerice, care a ajuns la 3 milioane de operații simple într-o secundă, calculatoarele analogice au fost astăzi depășite în marea majoritate a domeniilor de aplicație. Pentru rezolvarea sistemelor de ecuații diferențiale au fost dezvoltate programe mari de aplicații, care conțin subrutine de simulare numerică a blocurilor analogice, chemate prin instrucțiuni de tip Fortran.

Capacitatea memoriei unui calculator de asemenea nu poate oferi decît informații orientative despre echipament, deoarece necesitatea și oportunitatea de a dispune de o memorie sau alta, poate fi apreciată exclusiv cunoscînd organizarea acesteia, sistemul operativ, dimensiunile compilatoarelor ș.a.m.d.

Mult mai utilă, pentru analiști și tehnologi este cunoașterea modurilor de prelucrare a datelor într-un calculator. Se pot distinge două forme principale de prelucrare.

În primul caz, operațiile executate sînt următoarele [15]:

— datele inițiale nu sînt introduse în calculator imediat ce au fost culese sau generate, ci mai tîrziu, după ce în prealabil au fost selectate, ordonate, transcrise și perforate pe cartele sau benzi, într-un format convenabil,

— datele inițiale se prelucrează serial, după o ordonare preliminară, una după alta, iar calculatorul este programat astfel încît să execute operațiile într-o secvență anumită,

— deciziile calculatorului nu sînt executate direct sau imediat într-un fel anume, ci ele sînt păstrate pentru alte analize și alte prelucrări sau operații.

Acest tip de prelucrări de date este numit adeseori prelucrare *serială* sau *discontinuă* (batch-processing), dar dacă se ţine seama de decalajul între perioada de calcul şi perioada în care se desfăşoară procesul în sistemul simulat, el poate fi denumit prelucrare *în timp independent*. Dacă se analizează şi mai profund relaţia dintre calculator şi sistem, sau dacă se ţine cont de prelucrarea unor modele matematice oarecare, nelegate de sisteme tehnologice, datele iniţiale fiind introduse în toate cazurile prin purtători de informaţii (cartele şi benzi perforate, discuri şi benzi magnetice etc.), atunci calculatoarele de acest tip pot fi caracterizate comprehensiv prin „independenţa de sistem" (off-line).

O clasificare după aceste puncte de vedere [16], include ca echipamente cu un mod diferit de prelucrare a datelor, calculatoarele „dependente de sistem" (on-line).

După prima decadă de utilizare exclusivă a unor calculatoare independente de sistem, s-a impus necesitatea flexibilizării funcţiunilor acestora pentru a le permite un mod de acţiune mai apropiat de cel uman, pentru a se putea prelua şi transmite date oricînd sau la timpul solicitat.

Aceste calculatoare, de un tip constructiv oarecum nou, au permis conectarea aparaturii de măsură şi control prin interfeţe tipice, denumite „de proces", şi ca atare ele achiziţionează, prelucrează şi transmit datele concomitent cu desfăşurarea unui proces tehnologic sau a unei analize chimice, de exemplu. Din acest motiv, ele sînt desemnate ca fiind calculatoare „în timp real". Desigur, pentru ca un astfel de mod de lucru să fie eficient, viteza de calcul şi de regăsire a unor date şi instrucţiuni în memoria externă a calculatorului trebuie să fie deosebit de mare. Astfel se explică faptul că aceste tipuri de calculatoare cu o formă specială de organizare a memoriei şi de acces la ea, sînt caracterizate uneori, drept calculatoare „*cu acces aleatoriu la memorie*" (random acces). În acest mod, echipamentele cu aceste caracteristici pot fi considerate drept elemente superioare a sistemelor de automatizare complexe, ceea ce justifică denumirea lor curentă de *calculatoare de proces*.

Foarte curînd însă, aceste două tipuri de prelucrare a datelor au devenit insuficiente pentru necesităţile utilizatorilor, fiind prea rigide şi nepermiţînd o utilizare eficientă şi cît mai intensivă a lor, nici în ceea ce priveşte spaţiul de memorie, nici timpul de calcul disponibil. Rezultatul eforturilor pentru a îndeplini dezideratele mereu crescînde ale utilizatorilor a fost calculatorul cu acces multiplu.

Iniţial, accesul multiplu s-a realizat doar prin partiţia timpului de calcul, motiv din care, calculatoarele programate în acest mod s-au numit calculatoare *cu timp divizat* (time-sharing). Spre deosebire de sistemul clasic de prelucrări — *primul venit, primul servit* — prin prelucrările în regim de divizare a timpului, accesul la calculator este imediat, iar răspunsul de asemenea. Aceste facilităţi au făcut raţională şi introducerea teleprelucrării datelor (teleprocessing), astfel că astăzi există posibilitatea, ca practic orice persoană care posedă un telefon să poată fi conectată prin cablu obişnuit la un calculator cu sistem de operare în timp divizat [17]. Limitele sînt doar distanţele excesiv de mari şi capacitatea de memorare a echipamentului de calcul.

Transmiterea datelor şi recepţionarea rezultatelor calculelor sau ale operaţiunilor logice la, respectiv de la calculator, se face prin echipamente peri-

ferice sau terminale (mașini electronice de scris, teleimprimatoare, microfilme, ecrane de afișare etc.). Este evident că nici un calculator nu execută absolut concomitent două operații, avînd doar un singur procesor, însă răspunsurile sînt aparent instantanee, deoarece timpii de transfer și de tipărire ale datelor sînt mult mai mari decît timpul efectiv de calcul. Calculatoarele de proces cu partiție de timp utilizează aceeași arie de memorie din unitatea centrală, atît pentru prelucrarea datelor în timp real, cît și pentru prelucrări seriale ale unor date, în regim independent de sistem.

Prelucrarea acestor două tipuri de programe, în mod curent denumite *de proces* și *non-proces*, se face în funcție de priorități, în mod normal cele de proces întrerupînd, la intervale programate, cele de non-proces. De menționat în cazul calculatoarelor cu sisteme de operare în regim de divizare a timpului, că unitatea centrală afectează unui program *non-proces* aflat în lucru (dacă, evident nu este întrerupt de un program cu prioritate superioară) întregul timp necesar acestuia, de la citirea datelor de pe cartele sau de pe disc pînă la tipărirea rezultatelor.

Perfecționarea sistemelor de operare ale calculatoarelor cu acces multiplu a permis o utilizare și mai eficientă a unităților centrale prin partiția nu doar a timpului, ci și a spațiului de calcul. Este vorba de calculatoarele cu *multiprogramare* (multiprogramming).

Independente sau dependente de sistem, memoria centrală a acestor calculatoare este împărțită la generarea sistemului în partiții de memorie, protejate și asignate fiecare unui alt acces.

În astfel de sisteme, unitatea centrală de calcul este practic utilizată în întregime, deoarece în timpul cît se utilizează echipamentele periferice pentru un program cu o prioritate oarecare, sistemul operativ programează reîntoarcerea la un alt program, cu prioritate inferioară, aflat în altă partiție de memorie și care utilizează de asemenea procesorul central. Multiprogramarea calculatoarelor de proces permite execuția programelor de achiziție și prelucrare a datelor din proces și conducerea acestuia, în partiția principală (foreground), concomitent cu rularea unor programe independente de sistem în partiția secundară (background). Pentru asigurarea executării unor programe de proces mai mari decît o arie de memorie principală la început alocată și protejată, sistemul operativ poate aloca acestora în regim dinamic o arie suplimentară din memoria secundară, transferînd programul nonproces în memoria externă, urmînd a-l readuce după terminarea primului program.

În cazul în care partiția secundară de memorie este mai mare decît cea principală, în situația amintită anterior, unele sisteme operative comandă interschimbarea temporară a alocărilor (swapping).

La unele aplicații de importanță majoră, s-au construit echipamente cu procesoare multiple (multiprocessing), [18]. Acestea pot lucra fie într-o singură unitate de calcul, fie în două unități distincte, avînd acces la fișiere comune în memoria externă. În cazul centrelor de calcul mari, se poate utiliza de exemplu, un calculator mai mic pentru evidența cererilor de prelucrare, gestiunea sarcinilor, alocarea acestora pe calculatoarele aflate în lucru după un algoritm de maximizare a capacității efective de calcul la un moment dat și alocarea rezultatelor pe perifericele solicitate, și un alt calculator, mai mare, pentru efectuarea operațiilor matematice.

Aceste sisteme multiprocesoare sînt deosebit de eficiente pentru calculatoarele de proces, deoarece, avînd posibilitatea prelucrării integrale într-o singură unitate centrală a tuturor funcțiunilor celei de-a doua unități, fiabilitatea acestor *sisteme duale* este de aproape 100%.

Odată cu dezvoltarea impetuoasă a întreprinderilor chimice-gigant, o prelucrare în timp real a datelor, combinată cu un sistem integrat de prelucrare a acestora, s-a dovedit a fi deosebit de oportună. Realizarea unor astfel de aplicații a fost posibilă odată cu crearea sistemelor ierarhice de prelucrare automată a datelor [19]. Clasificarea calculatoarelor în funcție de locurile pe care le ocupă în cadrul ierarhiilor informaționale, poate fi de o utilitate excepțională analiștilor de sistem din domeniul industriei chimice. Schema posibilă a unui sistem ierarhic este redată în fig. 1.

Calculatoarele primare sau terminale pot fi dependente sau independente de sistem. În primul caz, poate fi vorba de calculatoarele de proces din instalațiile tehnologice sau de minicalculatoarele „dedicate" unor echipamente de analiză automată din laborator.

Echipamentele terminale pot fi însă și neconectate la proces.

Un prim exemplu în acest sens le constituie minicalculatoarele din laboratoare, utilizate pentru introducerea unor date foarte variate, cum ar fi rezultatele analizelor, parametrii unor încercări fizice, situația comenzilor primite de la beneficiari, durata testelor și altele, date care vor fi transmise apoi unui calculator de gestiune.

Un alt exemplu de calculator terminal, de data aceasta însă neconectat direct nici la proces și nici la un nivel superior de prelucrare, îl constituie minicalculatoarele pentru operații economice cu perifericele de tip „key-to-disk". Prin aceste *stații de date*, cum sînt denumite ele, se introduc datele primare privind activitatea economică a întreprinderii într-un calculator, care efectuează toate calculele programate, după care rezultatele sînt memorate pe benzi magnetice care, la rîndul lor, constituie purtătorii de informații pentru calculatorul de gestiune. Minicalculatoare în timp real conectate prin cablu cu calculatoarele ierarhic superioare se utilizează de asemenea, pentru controlul poluării sonice în apropierea compresoarelor sau al utilajelor, la care se produc eșapări însoțite de zgomot.

Calculatoarele intermediare sau de transmitere a datelor achiziționează datele de la calculatoarele terminale la care sînt conectate și execută diferite operații de selecție, ordonare, mediere, bilanțare și prelucrare statistică a datelor, transmițînd datele sub formă comprimată, fie unui calculator de gestiune, fie unui alt calculator intermediar la nivel superior, cum ar fi de exemplu, un dispecer electronic de producție. Evident că acesta poate fi utilizat și pentru alte sarcini, cu condiția să posede un sistem operativ adecvat. De exemplu, pe acesta se pot rula programe de planificare optimă și control al reviziilor instalațiilor tehnologice sau programe de simulare ale bilanțurilor platformei industriale, obținînd decizii importante la oprirea neplanificată a unor instalații tehnologice sau a unor producători de utilități.

Toate calculatoarele sînt cuplate în final la un calculator de tip economic de dimensiuni mari, care posedă baza generală de date a întreprinderii. Pe acesta se execută zilnic sau la perioade mai mari, calcule economice cum ar fi: calculul producției și reactualizarea planului, calculul prețului de cost, evi-

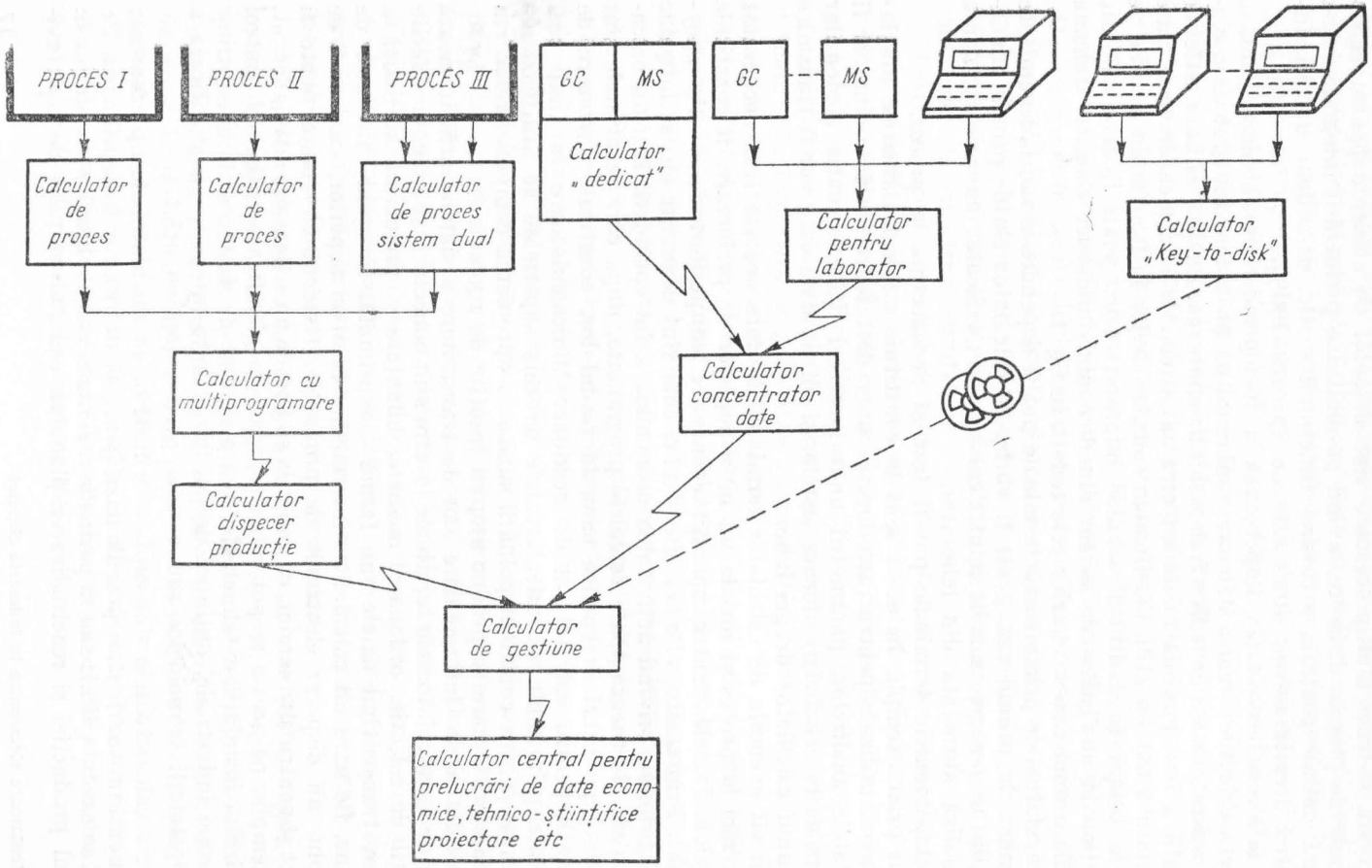


Fig. 1. Schema unui sistem ierarhic de calculatoare electronice:
GC — cromatograf de gaze; *MS* — spectrometru de mase.

denţa livrărilor, a vînzărilor, a stocurilor, a mijloacelor materiale, a plăţilor şi a facturilor, a salariilor. Aceste calculatoare pot fi utilizate însă şi pentru programe mari de simulare a unor conjuncturi pentru optimizarea stocurilor, pentru planificarea circulaţiei optime a mijloacelor de transport ale întreprinderii sau pentru planificarea lucrărilor de întreţinere preventivă a utilajelor dinamice din secţii.

Evident că tot pe aceste echipamente se pot executa programe de calcule ştiinţifice, de inginerie şi de proiectare. În unele cazuri, memoria externă a acestora poate cuprinde şi fişiere cu informaţii complete dintr-un domeniu oarecare din profilul întreprinderii. De exemplu, aceste fişiere se pot utiliza pentru optimizarea reţetelor pentru fabricarea unor cauciucuri cu proprietăţi impuse pornind de la rezultatele unor teste fizico-chimice şi mecanice, se pot afla domeniile de utilizare recomandate pentru un produs oarecare.

Rezultă din această clasificare generală a echipamentelor de calcul, că un chimist va trebui întotdeauna să aleagă modul de lucru pentru rezolvarea pe calculator a unei probleme, în funcţie de tipul calculatorului, respectiv de sistemul operativ al acestuia. Este valabil şi reversul: pentru realizarea unui scop anumit, el va trebui să decidă asupra tipului de calculator pe care îl va alege.

Este foarte clar, că *pentru reglarea unui proces va fi necesar un calculator în timp real, însă modul în care se preconizează atingerea obiectivului final şi tipul procesului tehnologic vor decide asupra sistemului de operare, asupra mărimii memoriei centrale, asupra memoriei background necesare programelor periodice de optimizare, sau asupra necesităţii de a proiecta implementarea unui sistem dual.*

De asemenea, fără a cunoaşte bine modurile în care s-au utilizat calculatoarele în automatizarea laboratoarelor de exemplu, alegerea unor echipamente poate fi o aventură, uneori foarte costisitoare.

Exemplele de aplicaţii descrise sau doar menţionate în capitolele următoare, vor constitui un argument în plus pentru un analist de sistem, care mai are nesiguranţe în privinţa oportunităţii implementării unui calculator. Deşi eficienţa unei aplicaţii particulare trebuie analizată foarte profund, împreună cu condiţiile în care se desfăşoară, similitudinea fiind periculoasă în acest domeniu, totuşi, în cazul proceselor tehnologice chimice de exemplu, acestea fiind aproape standardizate în principiu, este utilă cunoaşterea dimensiunilor şi a performanţelor unor calculatoare în instalaţii similare, precum şi a tipurilor de modele de reglare şi de optimizare utilizate.

BIBLIOGRAFIE

1. Brauer, H. şi Schmidt-Traub, H. În: Chem. Ing. Techn., vol. **43**, nr. 20, (1971), p. 1097
2. * * * Chem. Engng. În: vol. **80**, nr. 19, (20 aug. 1973), p. 121
3. * * * Brit. Chem. Eng. În: vol. **15**, nr. 5, (1970), p. 635
4. Brown, J. E. În: Am. Oil Chemists Soc., vol. **48**, nr. 5, mai 1971, p. 185
5. Ciochină, M. În: Informatica în chimie, nr. 1, 1972, p. 20
6. Schäfer, W. *The Use of Electronic Computers for the control of Chemical Processes*, În First European Symposium of DECHEMA, 5—6 march, 1968, Tutzing, p. 70

2. Prelucrări automate de date, independente de sistem

2.1. Sisteme informatice în documentare

Dezvoltarea impetuoasă a ştiinţei şi tehnicii în ultimul secol a fost adesea caracterizată ca avînd un ritm exponenţial. Dacă se ţine seama şi de informaţiile obţinute pe baza fiecărei descoperiri sau realizări noi este uşor de imaginat în ce ritm creşte materialul documentar, în special în domeniul chimiei. Statisticile indică un număr extraordinar de mare de publicaţii de specialitate cu un conţinut abundent de articole şi eliberări impresionante de brevete. Cunoaşterea tuturor informaţiilor existente cu privire la un domeniu, chiar foarte restrîns şi specific, a devenit astăzi o imposibilitate.

Desigur, cercetările ar putea progresa şi fără a cunoaşte întreaga documentaţie la subiectul studiat, însă şansele de a repeta inutil, ceea ce s-a făcut anterior sînt foarte mari. În condiţiile de astăzi, nimeni nu-şi mai poate permite să irosească timpul, iar primul şi poate cel mai important pas într-o lucrare de cercetare este orientarea asupra subiectului, ceea ce presupune o cunoaştere perfectă a tot ceea ce s-a încercat şi s-a realizat în domeniul respectiv. Ori, tocmai o documentare eficientă, care să permită o selecţie optimă a informaţiilor utile din cele redundante este o problemă majoră astăzi.

Documentaţia manuală clasică necesită o calificare suficient de înaltă dar nu poate fi niciodată completă, în schimb consumă timp şi bani de cercetare micşorînd eficienţa şi uneori chiar oportunitatea lucrării, atunci cînd nu poate fi încheiată în timp util.

Dificultăţile legate de documentare au fost exprimate foarte concis de profesorul J. D. Bernal: „*Este mai uşor de a crea o teorie nouă (. . .). decît de a convinge că ea n-a mai fost formulată anterior*".

Documentarea şi cercetarea bibliografică pot fi caracterizate, drept o succesiune de depozitări de informaţii într-o ordine stabilită după anumite chei, de selectări ale unor informaţii după luarea unor decizii logice şi de tipăriri ale acestora.

Procesul este caracterizat printr-un număr foarte mare de operații de tipuri similare și de o tehnică de „căutare" în fișiere. Toate acestea fac, ca echipamentele electronice să fie oarecum predestinate acestui tip de aplicații.

Desigur, calculatoarele rămîn încă echipamente destul de scumpe, atît ca atare, cît și dacă se ține seama de personalul de operare, programare și de întreținere aferent acestora.

Există două variante în care s-au rezolvat problemele creșterii eficienței documentării.

Instituții mai mici, cu preocupări și posibilități materiale mai limitate nu au optat pentru calculatoare, dar au raționalizat totuși cercetarea bibliografică și documentarea, cu ajutorul unor sisteme de cartele perforate [1]. Pentru un domeniu de lucru stabilit, și anume pentru fizica, chimia și tehnologia substanțelor macromoleculare, s-a elaborat un sistem de cuvinte—cheie. Fiecăruia i se atribuie o cifră sau o combinație de cifre. Fiecare material documentar posedă o cartelă cu cîmpuri numerotate marginale sau pe toată suprafața ei, care se perforează apoi în concordanță cu cifrele corespunzătoare cuvintelor-cheie existente în text. Manual sau cu ajutorul unui selector mecanic, se pot alege oricînd indicațiile bibliografice referitoare la un anumit cuvînt-cheie sau de pildă, se pot alege acele materiale, care conțin un număr stabilit de caracteristici comune.

A doua variantă de rezolvare a problemelor de eficiență legate de documentare s-a orientat spre constituirea unor centre puternice, cu servicii diverse, dotate cu calculatoare cu acces multiplu și un număr mare de abonați.

Un exemplu în acest sens îl constituie un sistem combinat informațional-documentar din R. F. Germania dotat cu un calculator central puternic GE-265 cu acces multiplu prin terminale telefonice, care permit utilizarea atît a unui limbaj conversațional de tip Basic, cît și a Fortrn-ului. În afara documentației în domeniul chimiei, fișierele cuprind și alte tipuri de date și programe, incluzînd aplicații economice [2].

Sistemul cuprinde și un calculator PDP-8 cuplat prin cablu telefonic, care îndeplinește funcția de concentrator de date pentru Austria.

O altă soluție, considerată drept „compromis", a fost elaborarea unui sistem de regăsire rapidă ale unor texte chimice integrale pentru un volum mare de documentații, care se compune dintr-un calculator mediu cuplat la unul mare (primul putînd lucra însă și independent), realizînd o hibridizare între tehnica prelucrării automate a datelor și tehnica de microfilmare [3]. Acest sistem, denumit Lorbas (Large Offline Rapid Test Base Access System), permite accesul cîtorva zeci de abonați prin terminale, nu la autori, ci la texte, iar răspunsul practic imediat, se realizează prin executarea copiilor textelor selectate pe hîrtie sau pe microfilm, cu un grad de micșorare de 230 : 1.

O situație în care utilizarea calculatoarelor pentru documentare poate fi eficientă, este aceea în care grupuri numeroase de chimiști solicită, pentru uzul întreprinderilor sau instituțiilor în care lucrează, anumite informații. Este cazul unui calculator special conceput de către un grup de specialiști din Novosibirsk, pentru identificarea compușilor chimici [4]. În Japonia există un sistem electronic de regăsire a documentațiilor și a descrierilor de brevete publicate apoi în Chemical Abstracts Service (CAS), iar în viitor se

preconizează crearea unui sistem de informare uzinal funcţionînd exclusiv cu date interne [5].

Institutele de cercetare şi de învăţămînt superior, dotate cu calculatoare electronice, le-au utilizat pe acestea în scopul creerii şi valorificării unor fişiere de documentare conţinînd structura şi proprietăţile unor combinaţii chimice sau date caracteristice analizelor fizico-chimice ale acestora.

Una din cele mai interesante aplicaţii din acest domeniu, care dovedeşte utilitatea unor astfel de fişiere, este un studiu foarte amănunţit al caracteristicilor structurale ale compuşilor chimici în fişiere de calculator. S-a întocmit un fişier imens pe benzi magnetice (Chemical Abstracts Registry File), pentru aproape 600 000 de substanţe chimice, fie în scopul constatării dacă o substanţă sintetizată este nouă sau nu, fie în scopul cercetării acestor substanţe pe elemente şi pe fragmente de structură.

Eficienţa cercetării în aceste fişiere este mult mărită prin faptul că la programarea cercetării pe structuri s-a ţinut cont de faptul că distribuţia elementelor este de tip Poisson [6].

Selectînd o bandă magnetică din fişierul CARF, conţinînd 28 799 de compuşi organici şi 62 de tipuri de atomi, pe un calculator ICL 1907, s-a făcut o analiză statistică a frecvenţei atomilor şi a fragmentelor structurale, ajungînd la concluzii foarte interesante [7]. Astfel, de exemplu, s-a constatat că 99,7% din substanţe conţin carbon, doar nouă tipuri de atomi se găsesc în cîte un singur compus, iar carbonul constituie 74,1% din totalul atomilor.

De asemenea, interesantă este concluzia, că în 18,4% din compuşii studiaţi este prezent carbonul aromatic, constituind 62,3% din numărul total al atomilor.

Pentru documentarea în domeniul spectroscopiei în infraroşu, a fost de asemenea necesară crearea unei bănci de date pentru identificarea spectrelor [8]. Primul sistem de codificare a fost realizat de Kuentzel şi adoptat de ASTM. În 1964 au existat 64 000 de cartele perforate de tip IBM cuprinzînd toate caracteristicile spectrale ale majorităţii moleculelor pentru care aceste date au fost publicate. Iniţial sortarea se făcea mecanic, însă ulterior s-au elaborat programe pentru regăsirea spectrelor pe calculator, care conţineau secvenţe de instrucţiuni logice pentru identificarea benzilor.

Cartelele de date, respectiv indexul de spectre au fost întocmite de WYANDOTTE Chem. Corp. după standardele ASTM şi conţin în ultimele coloane codul colecţiei de spectre, care a constituit sursa.

Cu creşterea considerabilă a numărului de date publicate în spectroscopia de rezonanţă magnetică nucleară cu carbon 13, a apărut şi aici necesitatea de a gestiona, standardiza şi valorifica rapid aceste date, pentru compuşii organici în special. La Institutul de Chimie al Universităţii din Tübingen (R.F.G.)s-a recunoscut că banca de date este o condiţie absolut esenţială pentru toate analizele matematice, interpretările spectrale şi simulările de spectre [9]. S-a creat astfel o bancă de 3 000 de compuşi pentru care s-au memorat numele, deplasarea semnalelor, solventul sau *p*H-ul şi literatura-sursă. Pentru unele spectre mai există de asemenea şi formula de structură, masa moleculară, formula brută, asignarea atomilor de carbon şi alte informaţii. Utilizatorii acestei bănci de date dispun de un calculator CDC-6600 şi de programele

necesare pentru a efectua cercetări bibliografice, comparații de măsurători ale unor autori diferiți, analize de corelație cu *p*H-ul și altele, care pot utiliza parametrii amintiți drept coduri de explorare.

Pentru identificarea cromatogramelor unor compuși necunoscuți s-a realizat, pe discul unui calculator electronic dintr-un laborator de cercetare, o bancă de date conținînd cromatogramele a aproape 10 000 de compuși cunoscuți, cu care se efectuează comparația [10].

Odată cu creșterea într-un ritm extrem de ridicat a volumului de informații, institutele de documentare s-au specializat pe domenii înguste, iar întreprinderile și-au organizat bănci de documentații și date în interesul lor strict. Unul din domeniile în care calculatoarele au avut succes este acela al cauciucului.

Documentația în legătură cu structura, proprietățile și aplicațiile acestuia este deosebit de bogată, atît în articole de specialitate cît și în brevete. Se descrie un astfel de sistem de documentare [11], în care, după introducerea în calculator a descriptorilor, se obține o listă cuprinzînd numerele revistelor sau documentelor selectate. Pentru regăsirea rapidă a rețetelor optime de amestec pentru cauciucuri cu anumite proprietăți impuse, pentru evidența regimurilor de parametrii ale testelor mecanice, și pentru memorarea datelor testelor care se desfășoară în timp mai îndelungat la BAYER AG s-a organizat un sistem de documentare electronică, pe un calculator central de dimensiuni mari [12]. Datele sînt utilizate de către laboratorul de încercări fizice ale cauciucurilor, prin intermediul unui calculator IBM-1800 de 48 K, care lucrează exclusiv pentru acest laborator.

În acest tip de aplicații, în mod normal se utilizează descriptori pentru componenți și rapoarte, date despre obținerea amestecurilor, proprietățile amestecurilor și a produselor vulcanizate precum și indicațiile de utilizare. Fișierele sînt organizate ținînd seama de reducerea duratei de acces, iar căutarea se face cu ajutorul unor operatori logici [13]. Un exemplu va ilustra formularea cererii pentru rețeta de amestecare și de obținere a unui produs compus dintr-un amestec din cauciuc butadienic (descriptor *P*7) sau natural (*P*8), cu umplutură de culoare deschisă (*F*), dar fără a fi cretă (*F*4), care să aibă o duritate între 66 și 75 Shore A (*H*5) și o rezistență mai mare de 50 kp/cm^2 (descriptorul pentru „mai mic de 50 kp/cm^2“ este *Z*1). Utilizînd simbolurile $\wedge$ („și“), $\vee$ („sau“) și $\neg$ (negație), cererea se introduce printr-o consolă cu tastatură, sub forma:

$$(P7 \vee P8) \wedge (F \wedge \neg F4) \wedge H5 \wedge \neg Z1$$

În domeniul structurii, al proprietăților, al utilizărilor, al tehnologiei și al prelucrării polimerilor, Chemical Abstracts Service (CAS) a organizat un serviciu foarte vast de documentare automată, creînd sistemul POST (Polymer Science and Technology). Acesta se compune din două secțiuni: POST-J, pentru documentarea din reviste și alte materiale, și POST-P pentru literatura de brevete [14].

Sistemul informațional de documentare de la BAYER-AG, amintit anterior, a fost extins și asupra testării tuturor materialelor plastice obținute aici. Banca de date cuprinde astfel toate datele necesare testelor unei game foarte mari de produse, de la rășinile armate cu fibre de sticlă pînă la elastomeri [15].

Aplicația aceasta va fi descrisă mai pe larg în partea a patra, dedicată automatizării laboratoarelor.

De circa zece ani s-a recunoscut tot mai mult necesitatea creerii unor sisteme internaționale de documentare în chimie, pe de o parte, pentru a facilita rezolvarea unor probleme prin cooperare internațională, iar pe de altă parte, pentru a mări numărul utilizatorilor și deci, rentabilitatea acestei activități. Cooperarea internațională s-a manifestat în două direcții diferite [16]; în crearea unor bănci de date și în organizarea unor bănci de publicații.

Unul din exemplele de cooperare internațională în crearea unei bănci de date, este aplicația de la Grenoble pentru date termodinamice. Formulele de calcul sau datele experimentale sînt imprimate pe benzi magnetice, după ce ele au fost testate în prealabil asupra compatibilității lor cu datele existente. Programele permit, nu doar regăsirea unor date, ci și rezolvarea sau extrapolarea unor expresii analitice.

Sistemul băncilor de publicații a cunoscut o extindere mult mai mare. Printre primul de acest tip, a fost cel creat de Biroul Național de Standarde (NBS) din SUA, cunoscut sub denumirea „National Standard Reference Data System".

Probabil însă, că rețeaua cea mai extinsă de informare și documentare internațională a fost creată de serviciul de documentare al Societății Americane de Chimie (AChS), cunoscut sub numele de Chemical Abstracts Service. Începînd din anul 1973, toate rezultatele publicate în revista „Chemical Abstracts" au fost memorate pe benzi.

Desigur că aceasta a presupus rezolvarea tuturor problemelor ridicate de utilizarea limbajului natural în cercetarea bibliografică pe calculator, ceea ce AChS a rezolvat-o încă din 1971 [17]. La aceste surse au acces o serie de alte țări, prin centrele naționale de exploatare aflate în Canada, Anglia, Suedia, Danemarca și Olanda. În urma unui acord de colaborare, Societatea de chimie din Anglia (Chemical Society, London) furnizează AChS toate rezultatele britanice, tot pe benzi magnetice.

O cooperare similară există și cu Societatea chimiștilor germani (Gesellschaft Deutscher Chemiker), respectiv cu colectivul de la revista „Chemisches Zentralblatt".

Un alt exemplu de colaborare anglo-americană îl furnizează sistemul deosebit de complex de documentare pentru cercetări dezvoltat de ISI. (Institute for Scientific Information). Împreună cu Cybernet Time Sharing Ltd. London, s-a dezvoltat un sistem comercial de informare telefonică on-line pentru Europa, denumit „Scisearch" [18]. Noutatea la această aplicație constă în lipsa unor cuvinte cheie sau descriptori, sistemul permițînd un limbaj conversațional natural, compus din cuvinte, părți de cuvinte, nume de autori, titluri de reviste sau alte expresii alfanumerice, ca termeni pentru regăsirea informațiilor.

Special pentru documentarea în chimia organică s-a creat o asociație internațională cu sediul la Frankfurt, IDC (Internationale Dokumentationsgesellschaft für Chemie), la care participă diverse firme germane, austriece și olandeze.

Pentru documentarea în domeniul literaturii de brevete, în Europa s-a constituit un grup internațional, PDG („Patentdokumentationsgruppe"), cu

participarea unor țări, cum sînt: R.F.G., Franța, Anglia, Italia, Olanda și Elveția. În același scop, se mai menționează societatea IFI compusă din firma americană „Plenum Data Corporation" și firma franceză „Sigmadoc", cu participarea R.F.G. Belgia, Anglia și Olanda.

Tendințele actuale în domeniul sistemelor electronice de documentare sînt orientate spre perfecționarea, în primul rînd, a raportului cost/eficiență [19]. Dacă pînă nu de mult de la calculator se solicitau doar referințele bibliografice cu privire la o problemă oarecare, astăzi se poate vedea ușor, că în viitorul foarte apropiat, solicitările se îndreaptă spre indexări automate de texte, spre traducerea textelor selectate și copierea sau microfilmarea lor.

Perfecționările aduse mijloacelor de comunicație dintre calculator și beneficiar, vor duce în scurt timp la utilizarea unor terminale și a unor programe adecvate pentru comunicarea prin teleimprimantă sau video-telefon a informațiilor, la prețuri rezonabile, la sediul beneficiarului.

BIBLIOGRAFIE

1. Ulbrich, R., Wierer, J. În : Chem. Zeitg/Chem. App. vol. **94**, nr. 7, 5 aprilie (1970) p. 239
2. * * * Plastverarbeiter, vol. **24**, nr. 3, martie (1973), p. 178
3. Kunz, W., Rittel, H. În: Chem. Zeitg./Chem. App. vol. **95**, nr. 17, 5 sept. (1971), p. 747
4. * * * Buletinul Agerpres, nr. 23, iulie 1971, p. 11
5. Ishihara, Z. În: Chem. Econ. & Engng. Reviews, vol. **4**, nr. 1, ian. (1972), p. 18
6. Crowe, J. E., Lynch, M. F., Town, W. G. În: Chem. Soc. (C), 1970, p. 990
7. Adamson, G. W., Lynch, N. F., Town, W. G. În: J. Chem. Soc. (C), 1971, p. 3702
8. Welti, D. *Infrared Vapour Spectra*, Heyden & Son. Ltd., 1970, p. 181
9. Voelter, W., Haas, G., Breitmaier, E. În: Chem. Zeitg/Chemiewirtschaft, vol. **97**, nr. 9, sept. (1973), p. 507
10. * * * International Laboratory, martie/aprilie, 1974, p. 66
11. Clamroth, R. În: Rev. Gen. Caoutchoucs et Plastiques, vol. **48**, nr. 5, (1971), p. 493
12. König, J. În: Rev. Gen. Caoutchoucs et Plastiques, vol. **50**, nr. 7+8, (1973), p. 581
13. Clamroth, R., Fendel, H., Hofman, W. *Kautschuk und Gummi*, În: Kunststoffe, vol. **25**, nr. 11, (1972), p. 516
14. Spiegel, H., Veal, D. C., Mc. Mullen, D. A. În: Polym. Sci—C, Polymer Symposia, nr. 25, (1968), p. 3
15. König, J., Picht, H. W., Kaufmann, W. Reerink, W. În: Kunststoffe vol. **63**, nr. 4, (1973), p. 242
16. Marieé, M. În: Chim. Ind. Gén. Chimique, vol. **103**, nr. 15, sept. (1970), p. 1927
17. Moreau, M. În: Automatisme, vol. **16**, nr. 12, dec. (1971), p. 628
18. * * * International Laboratory, martie/aprilie, 1973, p. 1
19. Van Dyk, M. În: Wetenschaooelijke Organisatie, vol. **45**, nr. 3, 1(971), p. 4

2.2. Aplicații în cercetarea fundamentală și aplicativă

Capacitatea de calcul extraordinară a echipamentelor electronice a permis abordarea celor mai complexe probleme, punînd la îndemîna cercetătorilor un instrument de mare eficiență. Se cuvine a fi subliniat că pe măsură ce

activitatea de cercetare științifică se amplifică și sînt atacate probleme noi, tot mai complexe, în paralel se dezvoltă tehnici speciale și programe specifice de calcul care, împreună cu perfecționările legate de capacitatea și viteza de lucru a echipamentelor, vor permite rezolvarea în timp util a unor calcule, practic imposibil de efectuat manual. Calculatoarele electronice s-au instalat definitiv și solid în activitatea de cercetare științifică în toate domeniile, în special în acela al chimiei.

Nu există, și cu atît mai puțin se prevede pentru viitor, o activitate de cercetare științifică de nivel superior și de amploare, fără aportul direct al tehnicilor de prelucrare automată a datelor. Marile centre de cercetare și proiectare și în ultimul timp, și cele mai mici, sau secțiile și laboratoarele componente, dispun de sisteme de prelucrare automată a datelor sau au acces la astfel de sisteme, ceea ce le permite scurtarea duratelor de rezolvare a temelor studiate sau al proiectelor executate, punînd la dispoziția științelor aplicate și a tehnicii industriale, în scurt timp, noi cunoștințe despre materie, noi materiale și procedee de înaltă eficiență.

Nu există nici un indiciu care să infirme tendința de dezvoltare impetuoasă în continuare a acestui fenomen.

În domeniul cercetării chimice fundamentale, calculatoarele au făcut posibilă de exemplu, rezolvarea ecuațiilor cu derivate parțiale ale lui Schroedinger și deci, calculul energiilor de legătură și al altor proprietăți energetice ale sistemelor chimice [1].

Dar pentru a schița profunzimea cercetărilor fundamentale care utilizează calculatoarele electronice, se menționează trei aplicații foarte interesante, din domeniul studiilor dedicate structurii unor macromolecule din organismele vii.

Încă la începutul deceniului trecut, prin analiza datelor cristalografice pe un calculator electronic, a putut fi vizualizată și studiată structura tridimensională a proteinelor și a hemoglobinei [2]. Mai tîrziu, utilizînd o aproximare prin metoda celor mai mici pătrate, s-au ajustat unghiurile diedrice ale unei proteine, calculate din analiza difractometrică cu raze X, în așa fel, încît ele să concorde cu cele deduse. Aceste date s-au utilizat în calculele de energie conformațională.

Complexitatea deosebită a structurii proteinelor și dificultățile în sinteza acestora, au dus și la necesitatea elaborării unor programe de calculator pentru stabilirea reacțiilor optime pentru obținerea unor polipeptide cu secvențe prestabilite de aminoacizi [4].

Azi, cercetările fundamentale sînt îndreptate spre cunoașterea structurii materiei și a energiei. Aceste eforturi vor duce în viitorul foarte apropiat la cunoștințe noi despre natura speciilor subatomice, ceea ce va permite aplicarea integrală a teoriei cuantelor la explicarea fenomenelor fizico-chimice.

Cercetarea aplicativă este însă aceea care influențează cel mai eficient și rapid dezvoltarea industrială, motiv pentru care i se acordă prioritate. Ea este orientată astăzi în special spre rezolvarea problemelor de cinetică și termodinamică chimică în strînsă legătură cu ingineria chimică. Lucrările de cercetare urmăresc azi, mai mult ca oricînd, în afara elaborării unor tehnologii sau materiale noi, descrierea matematică a fenomenelor chimice, fizico-chimice

și de transfer, implicate în proiectarea, exploatarea și optimizarea utilajelor și a instalațiilor complexe.

În condițiile dezvoltării industriale actuale, perioada dintre obținerea unor rezultate de laborator și exploatarea unei instalații industriale tinde în mod obiectiv spre o reducere substanțială. Aceasta înseamnă că proiectarea instalației la scară mare începe înainte de epuizarea studiului teoretic complet al tuturor fenomenelor implicate în aplicația industrială. Stabilirea condițiilor optime de exploatare se face în mod curent astăzi cu ajutorul modelelor matematice ale proceselor și ale utilajelor, elaborate prin experiențe programate pe instalație, în condiții reale de funcționare.

Pentru unele procese simple și relativ bine cunoscute, cum ar fi conversia oxidului de carbon, o hidroliză simplă sau o distilare a unui amestec binar, desigur că pe baza constantelor cinetice și termodinamice sau a criteriilor de similitudine, o proiectare la altă scară este posibilă relativ simplă. În cazul reacțiilor complexe, cum sînt cele catalitice sau cele de polimerizare radicalică sau ionică, mai ales cînd ele au loc și în condiții extreme de temperatură sau presiune, situația este mult mai complexă. De exemplu, în cazul reacțiilor catalitice eterogene, viteza de reacție și energia de activare aparente într-un reactor industrial nu vor fi aceleași cu cele stabilite în condiții de laborator, deoarece diferă granulația reală a catalizatorului, încărcarea lui specifică (din cauza unei distribuții neideale a gazului), gradul de dezactivare etc.

În acest caz specific, toți acești factori variază în timp, motiv din care modelele de proiectare, elaborate pentru un regim staționar al procesului, nu sînt identice cu cele de exploatare și reglare în regim nestaționar. Iată deci necesitatea de a elabora modele matematice pentru reacția chimică, pentru reactor și pentru transferul de masă și termic, în care coeficienții sînt exprimați în majoritatea cazurilor ca expresii matematice de corecție.

Un alt exemplu va ilustra studiul unui proces de polimerizare radicalică la presiune înaltă (la circa 1 500 atm). În primul rînd, cercetarea unei astfel de reacții este tehnic foarte dificilă, la scară de laborator. La această presiune, în funcție de temperaturile din reactoare, apar de exemplu, faze lichide nemiscibile care favorizează unele reacții parțiale, influențînd structura și proprietățile polimerului. Acestea depind însă într-o măsură foarte mare de eficiența agitării și modul de injectare a promotorilor. Evident că aceste condiții pot fi foarte greu reproduse, atît la scară de laborator, cît și la cea industrială.

La aceasta din urmă, doar experimental se pot stabili constantele de viteză aparente. Determinarea proprietăților fizico-chimice și termice ale gazelor în aceste condiții, foarte îndepărtate de cele ideale, sînt de asemeni obiective ale cercetării aplicative. Pentru a rămîne la acest exemplu, cel al unei polimerizări radicalice la presiuni înalte, trebuie adăugat, că una din tehnologii este proiectată cu reactoare cu agitare.

Pentru proiectarea și optimizarea condițiilor de funcționare în scopul obținerii unui polimer cantitativ și calitativ previzibil, este absolut necesar, ca prin studii aplicative de inginerie chimică să se stabilească modelul real al reactorului cu amestecare imperfectă, din care să se poată calcula apoi distribuția timpilor de staționare și implicit, polimolecularitatea produsului final.

Iată deci unele orientări actuale ale cercetării aplicative. Progresul și eficiența acestora au fost realizabile însă numai cu ajutorul aplicării metodelor matematice, de multe ori statistice, pe calculatoare electronice. Tehnicile de regresie și de analiză dispersională și-au găsit un loc de frunte în elaborarea ecuațiilor de viteză sau a relațiilor de echilibru lichid-vapori de pildă, formulele, pe nedrept numite uneori, peiorativ, „empirice", fiind totuși de mult acceptate de oamenii de știință.

Metodele statistice sînt absolut necesare în discriminările de modele, indiferent dacă este vorba de ecuații cinetice formale sau modele de reactoare. Mai mult decît atît, acestea sînt aplicate de la planificarea lucrărilor de cercetare pînă la validarea și prelucrarea datelor experimentale.

Modelele cu parametrii distribuiți pot fi rapid rezolvate sau simulate pe calculatoare, cu ajutorul tehnicilor numerice.

Cîteva aplicații ale calculatoarelor electronice în domeniile mai reprezentative ale cercetării aplicative în chimie vor ilustra modul în care sînt abordate aceste probleme centrale ale ingineriei chimice actuale.

2.2.1. Cinetica chimică

Rezolvarea sistemelor de ecuații diferențiale care descriu bilanțurile de compuși și de energie în cursul unor reacții chimice este o aplicație tipică a calculatoarelor în lucrările de cinetică chimică. În cazul reacțiilor complexe, echipamentele de calcul electronic nu numai că sînt singurele mijloace tehnice cu ajutorul cărora aceste sisteme pot fi rezolvate, dat utilizarea acestora duce, pe lîngă o economie considerabilă de timp și de efort uman, și la eliminarea unor experimente de laborator, deosebit de dificile de realizat în condiții staționare și izotermice [5].

Cu circa zece ani în urmă, echipamentul cel mai adesea utilizat în simularea modelelor cinetice a fost calculatorul analogic. Acesta a permis evaluarea rapidă a parametrilor proceselor, permițînd o înțelegere mai profundă a dinamicii reacțiilor complexe. Dacă înaintea disponibilității acestei tehnici eforturile cercetătorilor erau îndreptate spre găsirea căilor de simplificare a sistemelor de ecuații diferențiale pentru a putea găsi unele soluții aproximative, astăzi rezolvarea acestora nu mai constituie o problemă în sine, ci atenția oamenilor de știință se poate îndrepta spre găsirea unor căi de îmbunătățire a schemelor cinetice pentru a ajunge la datele cele mai concordante cu cele experimentale.

De exemplu, la studiul reacției dintre compușii A și B, în afara produsului util P, se mai obțin și doi produși secundari D și E. S-a observat și apariția unui reziduu polimer, R, care se presupune a se fi format dintr-un intermediar C, al reacției principale. Schema cinetică propusă de cercetător este următoarea:

$$A + B \xrightarrow{k_1} C + D$$

$$A + C \underset{k_3}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} E + P$$

$$C \xrightarrow{k_4} R.$$

Cunoscînd faptul că reacțiile au loc în faza lichidă în absența catalizatorilor, însă necunoscînd constantele cinetice, deoarece nu se pot analiza cantitativ nici intermediarul și nici reziduul, se urmărește determinarea variației în timp și cu temperatura a conversiei în produsul util.

La început se presupune că ordinul reacției este egal cu molecularitatea ei, că volumul de reacție nu se schimbă și că activitățile speciilor reactante sînt bine reprezentate de concentrațiile lor. În condiții izoterme, variațiile în timp ale concentrațiilor vor putea fi exprimate prin sistemul de ecuații diferențiale ordinare neliniare:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B - k_2 C_A C_C + k_3 C_E C_P;$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_A C_B;$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_A C_C + k_3 C_E C_P - k_4 C_C;$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1 C_A C_B;$$

$$\frac{dC_E}{dt} = k_2 C_A C_C - k_3 C_E C_P;$$

$$\frac{dC_P}{dt} = k_2 C_A C_C - k_3 C_E C_P;$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_4 C_C.$$

Variația în timp a concentrațiilor cunoscute poate fi reprezentată grafic și această reprezentare poate fi transpusă de un trasor electronic $X-Y$. Blocurile analogice ale calculatorului sînt apoi programate conform schemei de ecuații și prin încărcări se modifică constantele de viteză pînă cînd curbele trasate de trasorul atașat calculatorului, se suprapun cu curbele experimentale. O încercare durează circa 5—10 secunde. Curbele rezultate pot fi afișate și continuu pe ecranul unui osciloscop, ecuațiile fiind rezolvate în acest caz cu o viteză de circa 20 de soluții pe secundă. Eroarea absolută sau abaterea pătratică, calculate la fiecare rezolvare, pot constitui criterii de acceptare a concordanței simulării. Presupunînd o variație arrheniană a constantelor de viteză cu temperatura, se pot face din nou simulări, determinînd astfel energiile de activare ale reacțiilor.

Evident că în combinație cu orice tip de reactor, aceste rezultate sînt indispensabile proiectării proceselor industriale.

La estimarea pe un calculator a constantelor de viteză, este mai utilă rearanjarea ecuațiilor cinetice ale reacțiilor reversibile [6].

De pildă, pentru reacția:

$$A + C \underset{k_3}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} E + P$$

considerată independentă, în locul celor două expresii de viteză se poate scrie una singură sub forma:

$$r=k_2\left(C_AC_C-\frac{1}{K}C_EC_P\right)$$

în care: K este constanta de echilibru.

Pentru schemele cinetice în care toate reacțiile sînt reversibile, este necesară doar ajustarea constantelor de echilibru la început, deoarece se urmărește determinarea concentrațiilor la echilibru.

Estimarea constantelor de viteză se poate realiza ulterior, dacă se dorește cunoașterea evoluției reacțiilor în timp.

Calculatoarele analogice au fost preferate din cauza timpului scurt de găsire a soluțiilor, datorat naturii paralele a prelucrărilor. În schimb, echipamentele analogice erau de dimensiuni mari și nu erau adecvate și altor prelucrări matematice. Calculatoarele numerice necesitau la început un timp mai lung pentru simulări numerice, din cauza naturii secvențiale a calculelor. Calculatoarele hibride analog-numerice au fost mult timp considerate soluția optimă pentru rezolvarea cea mai puțin costisitoare a sistemelor de ecuații diferențiale [7].

Un exemplu care demonstrează finalitatea practică a aplicațiilor pe acest tip de echipamente, îl constituie programele de simulare a reacțiilor complexe succesive și concomitente, cu un număr mare de compuși chimici, care au loc pe sisteme catalitice multifuncționale, în scopul determinării compoziției optime a catalizatorilor [8].

Astăzi, programele generale de simulare a sistemelor de ecuații diferențiale conținînd subrutine de simulare numerică a blocurilor analogice și fiind compatibile cu instrucțiunile de apelare în FORTRAN, sînt livrate ca soft de aplicație de toți furnizorii importanți de calculatoare numerice din ultimile generații.

Necesitatea studiului permanent al sistemelor cinetice complexe cu posibile aplicații în tehnologie, a dus adesea la elaborarea unor procedee generale de modelare. Un astfel de procedeu [9] a fost elaborat recent pentru rețele complexe de reacții chimice. Dependențele concentrație-timp, sub orice formă, pot fi descompuse în date de viteză pentru pașii de reacție individuali care definesc rețeaua.

Modelele cinetice rezultate prin aproximarea la seturile de date, pot fi apoi combinate într-un model cinetic general al rețelei.

În condiții izoterme, bilanțurile de materiale pot fi scrise în mod general, imultan , astfel:

$$\frac{dC_1}{dt}=r_{11}(C_1,C_2\ldots C_m)+\ldots+r_{1n}(C_1,C_2\ldots C_m);$$

$$\frac{dC_2}{dt}=r_{21}(C_1,C_2\ldots C_m)+\ldots+r_{2n}(C_1,C_2\ldots C_m);$$

$$\vdots$$

$$\frac{dC_m}{dt}=r_{m1}(C_1,C_2\ldots C_m)+\ldots+r_{mn}(C_1,C_2\ldots C_m),$$

unde $i=1,2 \ldots m$;
$j=1,2 \ldots n$;
n — pasul de reacție;
m —numărul speciilor chimice.

Se poate evident scrie:

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^{n} r_{ij}(C_1, C_2 \ldots C_m),$$

în care:

$$r_{ij}(C_1, C_2 \ldots C_m) = \alpha_{ij} \cdot r_j(C_1, C_2 \ldots C_m),$$

α_{ij} fiind coeficientul stoichiometric pentru componentul i în pasul de reacție j, iar r_j, constanta de viteză caracteristică pasului de reacție j.

În modelul cinetic general:

$$r_i = \sum_{j=1}^{n} \alpha_{ij} r_j$$

sau, sub formă matricială:

$$|r_1| = |\alpha_{ij}| \cdot |r_j|.$$

Vectorul vitezei de reacție caracteristice poate fi aflat din cel al vitezei globale:

$$|r_i| = |\alpha_{ij}^{-1}| \cdot |r_i|,$$

în care: r_i este determinabil experimental.

Sistemul se reduce la unul algebric simplu, dacă numărul speciilor chimice implicate este egal cu numărul reacțiilor parțiale, însă dacă numărul constantelor caracteristice de viteză depășește numărul concentrațiilor independente, devine necesară completarea sistemului cu alte ecuații. Practic, se procedează în felul următor:

— cu ajutorul unui calculator electronic, utilizînd datele concentrație-timp experimentale se elaborează o regresie polinomială;

— diferențiind, se obțin valori locale ale vitezelor de reacție;

— se formulează toate rețelele posibile pentru ecuațiile studiate;

— în pași, se descompun datele de viteză globală în date de viteze parțiale;

— se evaluează parametrii cinetici pentru fiecare pas, prin regresie polinominală;

— se construiește modelul cinetic al rețelei prin asamblarea subansamblelor parțiale, obținînd din nou un sistem de ecuații diferențiale ordinare, care acum pot fi integrate numeric cu ajutorul condițiilor inițiale experimentale.

Metodele statistice pot fi aplicate desigur încă din faza programării experimentelor.

Astfel, utilizînd de pildă strategia proiectării statistice secvențiale ale acestora, precizia estimării parametrilor este mult îmbunătățită [10].

În funcție de tipul ecuațiilor diferențiale simultane și odată cu progresul realizat în punerea la punct a unor tehnici de calcul noi, aceste ecuații au fost rezolvate și fără integrări numerice și iterații repetate, implicate în aceste metode. Se menționează de pildă o metodă de estimare a constantelor cinetice dintr-un sistem de ecuații diferențiale parțiale neliniare prin polinoame ortogonale [11]. Metoda a fost aplicată de exemplu la reacțiile dintre o enzimă și un substrat, cu formare de complex intermediar, sau la descompunerea termică a benzenului. Pentru ecuațiile diferențiale se dezvoltă soluții sub forma unor serii cu ajutorul funcțiilor de aproximație ale lui Picard.

Modelarea reacțiilor catalitice eterogene este una din cele mai dificile activități în domeniul cercetării chimice aplicative. În majoritatea cazurilor cunoștințele teoretice despre cataliză, uneori și ele foarte contradictorii sînt insuficiente pentru calculul predictiv al parametrilor proceselor și utilajelor. Din această cauză, calculele matematice se compun din două faze principale: modelarea teoretică formală și corelarea statistică pentru estimarea constantelor cinetice și termodinamice [12]. Procesele de acest tip fiind puternic neliniare, metodele iterative de optimizare, cum este programarea liniară, nu dau rezultate acceptabile, singura metodă utilizabilă fiind cea ca celor mai mici pătrate, adică tehnica de regresie. De cele mai multe ori însă, cele două faze amintite anterior se dovedesc a fi mult mai complexe, decît ar părea la prima vedere. În primul rînd, alegerea modelului formal cinetic este deosebit de dificilă. Poate cele mai semnificative, din acest punct de vedere, sînt reacțiile catalitice eterogene de hidrogenare în fază gazoasă sau în fază gazoasă combinată cu faza lichidă.

Etapele posibile de interacțiune la nivel microcinetic sînt: difuzia reactanților la suprafața activă a catalizatorului, absorbția lor pe centrii activi (uneori însoțită de disocierea hidrogenului sau formarea de complecși excitați), reacția chimică propriu-zisă, desorbția compusului hidrogenat și eventual a compușilor nereacționați și difuzia lor de pe suprafața activă. Este evident că forma ecuațiilor macrocinetice va fi determinată de fenomenul chimic sau de transfer, determinat de viteză. Modelele mecanistice, care fac legătura între legitățile cinetice și mecanismele de reacție pot fi de tipul Hougen-Watson, bazate pe mecanisme Langmuir, Rideal sau Langmuir-Hinshelwood.

Pentru un caz oarecare însă, aceste modele nu sînt verificabile în condiții experimentale. În aceste situații, se apelează la metodele regresionale pentru estimarea parametrilor fiecărei expresii de viteză propuse pentru un anumit mecanism și ulterior, la o analiză dispersională și testarea Fischer a semnificației concordanței valorilor calculate prin modelul estimat, cu valorile experimentale. Pentru o primă aproximație, analiza dispersională nici nu este necesară, deoarece corectitudinea unei expresii cinetice poate fi stabilită în funcție de semnul coeficienților cinetici stabiliți prin regresie.

Un exemplu va ilustra utilitatea acestor tehnici, aplicabile în mod rațional evident doar pe un calculator. Acesta se referă la studiul cineticii hidrogenării catalitice a etilenei [13].

S-au investigat 18 mecanisme posibile pentru această reacție, presupunînd de pildă, că etapa determinantă de viteză este desorbția produsului,

sau adsorbția hidrogenului, sau diferite tipuri de reacție la suprafața catalizatorului, sau altele. S-au scris pentru toate cazurile expresiile de viteză și s-au stabilit prin regresie, coeficienții ecuațiilor. În patru cazuri s-au obținut valori negative pentru coeficienții de regresie, deci pentru constantele de echilibru, iar în 13 cazuri relațiile liniarizate nu și-au găsit expresii matematice liniare concordante.

Singurul caz în care s-au obținut coeficienți raționali a fost acela în care s-a presupus că etapa determinantă de viteză este reacția la suprafața catalizatorului, dintre etilenă adsorbită și hidrogenul disociat după adsorbție. Ecuația de viteză corespunzătoare mecanismului acesta a fost:

$$r=\frac{p_{H_2}\cdot p_{CaH_2}}{(a+b\cdot p_{C_2H_4})^3}$$

în care s-au determinat $a=0{,}875$ și $b=1{,}08$ la temperatura constantă de 77°C.

O altă cale de abordare a modelării reacțiilor catalitice eterogene este cea empirică. În acest caz, modelul poate avea forma unor serii de produși polinomiali ai presiunilor parțiale, p, sau ai concentrațiilor speciilor reactante:

$$r=k_1 p_A^{n_1}\cdot p_B^{m_1}\cdot p_C^{q_1}\cdot \ldots \pm k_2\cdot p_A^{n_2}\cdot p_B^{m_2}\cdot p_C^{q_2}\cdot \ldots,$$

unde:

k_1 și k_2 sînt constante pseudocinetice.

Acestea, împreună cu exponenții, constituie coeficienții de regresie ai ecuațiilor liniare logaritmice, care se pot elabora pe un calculator.

Desigur că modelele empirice și cele mecanistice sînt cazuri limită. În practica tehnologică pentru reacții complexe, se caută însă de obicei ecuații simplificate, care să reflecte cu maximă concordanță cursul real al acestora și care să permită și mici extrapolări ale condițiilor tehnologice.

Deci, scopul analizei cinetice constă atît în găsirea formei optime a dependențelor funcționale, cît și în determinarea parametrilor ecuației cinetice, Q_i. Viteza de reacție este considerată variabilă dependentă y, iar ca variabile independente, x_i, pot apare parametrii experimentali (temperatura, presiunea, concentrațiile reactanților etc.).

În locul vitezei de reacție, drept variabile dependente se pot considera oricare alte mărimi, care conțin informații cantitative despre proces, cum ar fi conversia, concentrațiile produșilor de reacție sau efectul modificării temperaturii de exemplu, în urma exotermicității reacției. Desigur că ecuațiile de tipul $y=f(x_i, Q_i)$, elaborate pe un calculator electronic, nu vor descrie perfect procesul, pe de o parte datorită erorilor de măsurare și de analiză ale variabilelor, iar pe de altă parte, datorită absenței în corelație, ale unor alte variabile independente, care nu pot fi estimate experimental. Metoda estimării statistice a parametrilor Q_i urmărește minimizarea abaterilor, e_i, dintre valorile măsurate y_i, și cele calculate (y_i) [14].

Se pune deci, problema minimizării funcției:

$$S(Q)=\sum_{j=1}^{M}[y_j-f(x_{ij},\ Q_{ij})]^2,$$

în care: M este numărul seturilor de observaţii experimentale.

În principiu, se anulează derivatele funcţiei, iar sistemul de ecuaţii normale standardizate se rezolvă de obicei prin metoda Gauss-Jordan. Programele de regresie polinomiale şi multiple, foarte eficiente, fac astăzi parte din bibliotecile de programe de aplicaţii, livrate odată cu calculatoarele electronice. Ele au atins un grad foarte avansat de generalizare şi rafinament, permiţînd chimiştilor să precizeze orice formă de corelare multiplă neliniară. Cele mai vaste programe de acest tip efectuează o regresie în paşi, eliminînd pe rînd toate variabilele independente ale căror corelaţii cu cea dependentă sînt nesemnificative.

În cazul modelelor cinetice ale reacţiilor catalitice eterogene, uneori modelele se pot liniariza. Dacă se presupune de pildă, că o reacţie între compuşii A şi B are loc după un mecanism Langmuir-Hinshelwood, adică în stare adsorbită pe centrii activi ai suprafeţei catalizatorului, viteza de reacţie are expresia:

$$r = \frac{k_r \cdot K_A \cdot K_B \cdot p_A \cdot p_B}{(1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B)^2},$$

dacă se postulează o serie de ipoteze simplificatoare.

În cazul în care s-ar efectua experienţe monofactoriale, la care s-ar menţine constante, pe rînd, p_A şi p_B, s-ar putea obţine date corelabile sub două forme:

$$\left(\frac{p_B}{r}\right)^{1/2} = \frac{K_B}{(k_r \cdot K_A \cdot K_B \cdot P_A)^{1/2}} \cdot p_B + \frac{1 + K_A \cdot p_A}{(k_r \cdot K_A \cdot K_B \cdot p_A)^{1/2}};$$

$$\left(\frac{p_A}{r}\right)^{1/2} = \frac{K_A}{(k_r \cdot K_A \cdot K_B \cdot p_B)^{1/2}} \cdot p_A + \frac{1 + K_B \cdot p_B}{(k_r \cdot K_A \cdot K_B \cdot p_B)^{1/2}}.$$

Desigur că astfel de experienţe sînt însă deosebit de greu realizabile. Modelele liniarizate sînt însă adesea controversate şi din motivul că ipotezele de bază ale regresiei nu mai sînt respectate: adecvanţa modelului, distribuţia normală şi independenţa erorilor şi constanta dispersiilor erorilor. Dacă rezultatele obţinute prin regresie liniară nu concordă în măsură suficientă cu cele experimentale, există posibilitatea de a utiliza procedeul celor mai mici pătrate, direct la modelul hiperbolic iniţial. Ecuaţiile diferenţiale însă nu permit soluţii analitice, şi atunci rezolvarea lor se face prin tehnici iterative executabile foarte rapid pe calculatoare electronice [15].

Modelele liniare pot fi ameliorate prin metode diverse de ponderare. În expresia funcţiei de minimizat se introduce un factor de pondere W_i, care nivelează neliniarităţile variabilei dependente, care conţine uneori expresii foarte complexe:

$$S(Q) = \sum_{j=1}^{M} W_i [y_i - f(x_i, {}_j Q_{ij})]^2.$$

Problema elaborării modelelor statistice şi estimarea parametrilor se poate rezolva şi ca o problemă clasică de optimizare, restricţiile fiind expresiile matematice ale corelaţiilor dintre variabilele procesului în condiţii staţionare. Una din metodele aplicate mai des este cea denumită „Complex" a lui Box, de

minimizare a sumei ponderate a pătratelor abaterilor [16]. În cazul corelațiilor neliniare se utilizează metoda pantei celei mai înclinate [17] sau metoda gradienților [18].

Așa cum s-a subliniat, corectitudinea metodelor cinetice postulare se poate judeca uneori chiar după mărimea și semnul coeficienților de regresie, deoarece acestea de fapt au semnificații cinetice și termodinamice bine stabilite și ca atare, valori raționale. Totuși, uneori mai multe corelații satisfac aparent concordanța cu datele experimentale și pentru un cercetător este deosebit de greu, uneori chiar imposibil de a justifica științific opțiunea pentru unul din aceste modele. Modelul optim se alege pe bază de probabilități, iar metodele statistice utilizate în acest scop fac parte din mijloacele „discriminării de model". Criteriile obiective de apreciere a validității modelelor sînt oferite de analiza dispersională sau de diferite alte tehnici matematice, cum ar fi principiul de maximă verosimilitate (Likelihood), [19] sau metoda parametrilor de diagnoză [20].

Metodele specifice teoriei probabilităților și tehnicilor statistice au devenit necesare în studiile cinetice, nu doar pentru determinarea formelor optime de corelare și estimarea parametrilor cinetici. Ele au pătruns și în studiul aprofundat al reacțiilor la suprafața catalizatorilor. Se menționează de exemplu, aplicarea metodelor probabilistice tip Monte-Carlo, la simularea suprafeței active momentane a catalizatorilor poroși [21].

Deși astăzi aceste metode sînt unanim recunoscute și permanent utilizate, au fost necesare lucrări bine fundamentate, care au demonstrat în unele cazuri că metodele statistice sînt singurele aplicabile la rezolvarea unor probleme complexe de cinetică chimică. Odată cu apariția și implementarea cu succes a primelor calculatoare de proces, formarea bazelor de date și prelucrarea datelor au devenit deosebit de comode, iar rezultatele mai exacte și aplicabile direct în conducerea și optimizarea proceselor de producție.

Un exemplu concludent în acest sens, îl oferă studiul cineticii oxidării alcoolului alilic cu apă oxigenată, pe catalizator de oxid de wolfram, la glicerină [22]. Cunoștințele teoretice și posibilitățile experimentale au fost insuficiente pentru elaborarea expresiilor cinetice de viteză a formării produșilor secundari (acroleină, eteri ciclici, eter glicerinalilic) care evident, influențează cursul reacției în funcție de parametrii de sinteză. Din acest motiv, în urma unor experimente factoriale s-a dedus o ecuație de regresie multiplă neliniară, care a permis calculul concentrației glicerinei în produsul de sinteză, în funcție de temperatura și *p*H-ul mediului de reacție și de concentrațiile apei oxigenate și a alcoolului alilic.

Modelul statistic a fost utilizat apoi la optimizarea parametrilor procesului în faza pilot (vezi pag. 156).

Foarte recent s-au publicat rezultatele unui studiu cinetic privind oxidarea propionaldehidei la acid propionic cu oxigen în fază lichidă și în prezența catalizatorului propionat de mangan [23]. În principiu, este vorba de un mecanism înlănțuit cu radicali liberi, tipic aldehidelor de altfel, iar viteza de reacție a putut fi formulată ca un produs de puterile n, m și f ale concentrațiilor propionaldehidei, C_p, a oxigenului, C_0 și a catalizatorului, C_K:

$$r = k \cdot C_O^n \cdot C_P^m \cdot C_K^f.$$

Exponenții constituie de fapt pseudoordinul reacției, iar k, constanta pseudocinetică.

Expresia teoretică a vitezei de reacție, obținută prin rezolvarea sistemului de ecuații diferențiale neliniare cu ajutorul unei extensii a metodei lui Bryan este:

$$r = a_i \left(\frac{2}{n+1} D \cdot k_r \cdot C_O^{n+1} \cdot C_P^m \cdot C_K^f \right)^{1/2}$$

unde: a_i este aria de contact pe unitatea de volum;
D — difuzivitatea oxigenului în fază lichidă;
k_r — constanta vitezei de reacție.

Exprimînd k_r și D sub formă arhenniană, printr-o dezvoltare se ajunge la expresia:

$$r = k^\circ \cdot e^{-d/T} \cdot C_O^a \cdot C_P^b \cdot C_K^c$$

unde: k° este factorul aparent de frecvență;
Ea — energia aparentă de activare;
$a = (n+1)/2$;
$b = m/2$;
$c = f/2$;
$d = Ea/R$.

Necunoscutele ecuației s-au determinat, prelucrînd un număr de 2^4 seturi de date experimentale, în cursul cărora s-au variat temperatura și cele trei concentrații.

Regresia variabilei dependente, r, asupra celor independente se efectuează sub forma logaritmică liniarizată:

$$\ln r = \ln k^\circ - \frac{d}{T} + a \cdot \ln C_o + {}_p b \cdot \ln C_p + c \cdot \ln C_K,$$

ajungînd în final la expresia vitezei de reacție:

$$r = 1{,}66 \cdot 10^4 \exp(-3{,}8/T) \cdot C_O^{0{,}5} \cdot C_P^{0{,}75} \cdot C_K^{0{,}25},$$

care dă o foarte bună concordanță cu valorile experimentale. Calculul regresional a permis deci și determinarea energiei aparente de activare de circa 7 600 kcal/kmol.

Spre deosebire de modelele pur empirice, cele formal-cinetice, dar cu coeficienții stabiliți statistic, au avantajul că sînt extrapolabile între anumite limite și ca atare, pot fi utilizați în simulări la altă scară. În acest scop, unele lucrări de cercetare cu caracter aplicativ au abordat studiul, în condiții neizoterme, al unor reacții de interes industrial, cum ar fi sinteza amoniacului și conversia oxidului de carbon cu vapori, în scopul formulării ecuațiilor de viteză [24].

Fiind vorba de reacții catalitice eterogene, viteza de reacție s-a putut exprima printr-un produs de puteri ale presiunilor parțiale, sau, în cazul gazelor neideale, ale activităților:

$$r = A \cdot \exp(-B/T) \cdot p_A^{\alpha_A} \cdot p_B^{\alpha_B} \cdot p_C^{\alpha_C} \ldots$$

Pentru reacțiile care în condițiile tehnice decurg în apropierea echilibrului, cum sînt reacțiile de conversie cu abur a monoxidului de carbon, sinteza amoniacului, oxidarea bioxidului de sulf sau sinteza metalului, expresia s-a completat cu un termen corespunzător reacției inverse. Din condiția egalității vitezelor celor două reacții, a rezultat o extensie a expresiei lui Guldberg și Waage:

$$r = A \exp(-B/T) \cdot \prod_j p_j^{\alpha_j} \left[1 - \left(\frac{\prod p_j^{\gamma_j}}{K_p} \right)^n \right]$$

în care: γ_j sînt coeficienți stoichiometrici de conversie;
K_p — constanta de echilibru;
A, B, α_j, n — coeficienți de determinat empiric.

Pentru viteza de formare a componentului j s-a încetățenit utilizarea ecuației propuse de Temkin, pentru regim staționar:

$$r_j = \frac{dP_j \cdot (V_x/V_0)}{dt} = \frac{T}{\varnothing \cdot 273} \cdot \frac{(1-\gamma/\gamma_j \cdot x_j^0)^2}{(1-\gamma/\gamma_j \cdot x_j)^3} \cdot \frac{dx_j}{d(1/SV_0)}$$

în care raportul Vx/Vo, al vitezei volumetrice la intrarea și la ieșirea din reactor, ține cont de variația volumului în timpul reacției, iar $\varnothing$ este volumul relativ intergranular al catalizatorului. După unele transformări, din ultimele două ecuații, pentru modificarea concentrației dx_j cu variația timpului de staționare $d(1/SVo)$, de-alungul umpluturii de catalizator se obține:

$$\frac{dx_j}{d(1/SV_0)} = k \cdot E \cdot S \cdot \frac{(1-\gamma/\gamma_j \cdot x_j)^3}{(1-\gamma/\gamma_j \cdot x_j)^2} \cdot p^{\alpha_j} \cdot \prod_j x_j^{\alpha_j} \left[1 - \frac{p^{\gamma_j} \prod x_j^{\gamma_j}}{K_p} \right],$$

în care: k este $\frac{\varnothing \cdot 273 \cdot A}{T} \exp(-B/T)$;

S — factor de dezactivare a catalizatorului;
E — factor de utilizare a porilor, dependent, printre altele, de coeficientul efectiv de difuzie.

Estimarea numerică a coeficientilor modelului cinetic din datele experimentale obținute într-un reactor de laborator a fost posibilă prin prelucrarea profilelor de temperatură și de concentrații pe un calculator electronic IBM 7090. Pentru cîte cinci puncte invecinate, corespunzătoare perechilor temperatură (sau concentrație) — timp de staționare. se elaborează o parabolă de regresie, iar la jumătatea ei se calculează $dx_j/d(1/SV_0)$.

Pentru S și E presupuse inițial, se calculează parametrii α_j, A și B, prin minimizarea pătratelor abaterilor.

Dacă se logaritmează ecuația menționată anterior, regresia devine liniară.

În continuare se vor aminti alte aplicații ale calculatoarelor la estimarea vitezelor de reacție, respectiv a constantelor cinetice.

Pornind de la un model mecanicist Hougen-Watson, pe baza rezultatelor unor experimente efectuate într-un reactor discontinuu și unul integral, s-au determinat constantele de viteză ale dehidrogenării pirolitice a benzenului la difenil și trifenil.

Ecuațiile cinetice s-au liniarizat, determinînd prin regresie cele două constante de viteză. Lucrarea conține și o completă analiză dispersională a ecuației stabilite și testarea statistică a semnificațiilor corelațiilor [25].

Asemănător s-a procedat la studiul cinetic al izomerizării catalitice a *n*-butanului. Mecanismul propus și dovedit prin prelucrările de date a fost de tip Rideal, la care etapa determinantă de viteză este reacția la suprafața porilor catalizatorului.

S-a stabilit astfel efectul temperaturii, al presiunii, al raportului hidrogen/hidrocarbură și al vitezei spațiale asupra conversiei în izobutan și asupra selectivității catalizatorului [26].

O extensie a metodei lui Wei și Prater, s-a utilizat la determinarea constantelor relative de viteză pentru izomerizarea catalitică izotermă a *n*-butenelor [27].

Problema elaborării modelelor cinetice și a estimării parametrilor a fost abordată la simpozionul DECHEMA din anul 1969 [28].

În urma unor experimentări pe un reactor integral, s-au determinat prin regresie liniară, coeficientul de absorbție și constanta de viteză a reacției de dehidrogenare a etanolului la acetaldehidă în fază fluidă pe catalizator în pat fix.

În cazul studiului izomerizării *n*-pentanului, experimentele au fost planificate statistic după metoda lui Box, stabilind condiții în care divergența dintre modelele propuse pentru discriminare devine maximă.

Un alt exemplu de studiu cinetic combinat cu facilitățile oferite de tehnica de calcul electronic este acela al oxiclorurării monoclorbenzenului (CB) cu acid clorhidric (HCl) și oxigen (O), în prezența clorurii cuprice și a clorurii de litiu [29]. Datele experimentale au fost corelate sub forma:

$$r = 0{,}491 \cdot p_{CB}^{0{,}531} \cdot p_{O}^{0{,}151} \cdot p_{HCl}^{0{,}038}$$

În unele studii ale unor reacții catalitice eterogene, în expresia vitezei de reacție a fost înglobat un „factor de activitate", F, prin care se ține cont de dezactivarea în timp a catalizatorului. O astfel de expresie este de pildă, cea a vitezei reacției de hidrogenare a benzenului (B) pe nichel [30]:

$$r = 8{,}7 \exp(-3768/RT) \cdot F \cdot p_{B}^{0{,}72} \cdot p_{H_2}^{0{,}46}.$$

Exemplele ar putea fi continuate cu alte aplicații din toate domeniile de cercetare chimică, inclusiv reacțiile biochimice și în general cele catalizate enzimatic [31].

Deosebit de interesante din punct de vedere științific și practic și în același timp revelatoare pentru posibilitățile calculatoarelor electronice, sînt lucrările vaste de cercetare experimentală, combinate cu estimarea parametrilor, postularea mecanismelor posibile și discriminarea modelului celui mai probabil.

Deosebit de complet a fost abordată oxidarea antracenului în fază de vapori pe catalizator de pentoxid de vanadiu [32].

S-au propus pentru această reacție 15 modele cinetice. Cîte cinci modele corespundeau unor mecanisme redox în două, respectiv trei etape, un model corespundea mecanismului Langmuir—Hinshelwood, un altul mecanismului Rideal, iar celelalte trei au fost postulate empiric.

Parametrii modelelor s-au stabilit utilizînd tehnica celor mai mici pătrate. S-au exclus modelele pentru care din regresii au rezultat constante de viteză sau energii de activare negative. Pentru aprecierea concordanței modelelor cu datele experimentale s-a utilizat un parametru neintrinsec, λ propus de Kitrell și Mezaki. Modelele sînt comparate, cîte două, cu datele experimentale.

De pildă, dacă r este viteza de reacție observată iar r_1 și r_2, două viteze de reacție calculate pe baza a două modele diferite, 1 și 2, se poate scrie:

$$Z=\lambda(r_1-r_2)$$

unde:

$$Z=r-0{,}5.(r_1+r_2).$$

Eroarea aleatorie fiind ε, dacă r_1 este acceptabil, atunci:

$$Z=-0{,}5(r_2-r_1)+\varepsilon,$$

iar dacă r_2 este acceptabil, atunci:

$$Z=0{,}5(r_2-r_1)+\varepsilon.$$

ceea ce înseamnă, că dacă modelul 1 reprezintă satisfăcător datele reale, intervalul de încredere al parametrului neintrinsec include valoarea $-0{,}5$, iar modelul 2 este respins și invers, dacă include valoarea $+0{,}5$.

Cu ajutorul acestor tehnici de selecție, s-a stabilit că reacția are loc printr-un mecanism redox în două etape, ea fiind de ordinul I atît față de antracen (A) cît și față de oxigen (O).

Viteza de reacție s-a exprimat printr-o expresie de tipul:

$$r=\frac{K_1\cdot p_A\cdot K_2p_0}{K_1\cdot p_A+K_2p_0}.$$

Un studiu similar de complet, însă pentru conversia metanului (M) cu vapori (v), în oxid de carbon (CO) și hidrogen (H), a permis stabilirea mecanismului real în urma formulării și analizei a 11 modele cinetice, în care s-au presupus, pe rînd, toate etapele reacției catalitice eterogene la nivel microcinetic, ca fiind determinante de viteză [33].

Modelul neliniar conține următoarea expresie pentru viteza de reacție:

$$r=\frac{k\cdot K_H\cdot(P_H\cdot P_{CO}-P_M\cdot P_v/K\cdot P_H^2)}{1+K_H\cdot P_H+K_{CO}\cdot P_{CO}+K_v\cdot P_v+K_M\cdot P_M+K_{CO_2}\cdot P_{CO_2}},$$

în care: k este constanta de viteză;
K — constanta de echilibru;
P — presiunea parțială a reactanților.

Dacă se substituie:

$$k'=k\cdot k_H;\qquad D=(P_H\cdot P_{CO}-P_M\cdot P_v/K\cdot P_H^2);$$

rezultă forma liniarizată:

$$\frac{1}{r}=\frac{1}{k'D}+\frac{K_H\cdot P_H}{k'D}+\frac{K_{CO}\cdot P_{CO}}{k'D}+\frac{K_v\cdot P_v}{k'D}+\frac{K_M\cdot P_M}{k'D}+\frac{K_{CO_2}\cdot P_{CO_2}}{k'D}.$$

În regresia efectuată în pași se includ pe rînd termenii liniari, condiționînd ca parametrii cinetici să fie pozitivi și ca suma pătratelor abaterilor să

fie micşorată prin contribuţia lor. S-a reuşit astfel să se stabilească mecanismul Langmuir—Hinshelwood, ca fiind cea mai concordantă cu datele experimentale.

În cazul studiului hidrogenării catalitice a butadienei, prin experimentări combinate integrale şi diferenţiale, s-au postulat două modele dintre care, prin mijloace clasice, nu s-a putut selecta cel de probabilitate mai mare [34]. Vitezele de reacţie corespunzătoare celor două mecanisme propuse, au fost de forma:

$$r = \frac{k \cdot P_H^{1,5} \cdot P_{BD}}{(1 + K_{BD} \cdot P_{BD} + K_{BE} \cdot P_{BE})^2}$$

respectiv:

$$r = \frac{k \cdot P_H^{1,5} \cdot P_{BD}}{(1 + K_{BD} \cdot P_{BD} + K_{BE} \cdot P_{BE})^3}$$

în care indicii BD şi BE se referă la butadienă, respectiv butenă.

La baza regresiei au stat 145 de seturi complete de date experimentale, prin corelarea cărora s-au stabilit, prin intermediul coeficienţilor de regresie, constantele de echilibru, factorul de amplitudine şi energia de activare. Modelul al doilea a fost eliminat, deoarece pentru K_{BE} s-au obţinut valori negative şi un coeficient de corelaţie de 0,9227, faţă de 0,9631 pentru primul model. În final deci, viteza de reacţie cu concordanţa maximă cu datele experimentale, a fost cea corespunzătoare primului model:

$$r = \frac{1{,}11 \cdot 10^{-5} \exp(-1\,923/T) \cdot p_H^{1,5} \cdot p_{BD}}{(1 + 4{,}25 \cdot 10^{-5} \exp(4\,860/T) \cdot p_{BD} + 5{,}46 \cdot 10^{-3} \cdot p_{BE})^2}.$$

În aceste aplicaţii ale calculatoarelor electronice în cinetica chimică, după un timp relativ scurt, în care cercetătorii şi-au elaborat, în mod mai mult sau mai puţin independent, programele de calcul necesare unor probleme specifice, se observă o tendinţă nouă.

Pe măsura apariţiei centrelor de calcul, a instituţiilor de asistenţă informatică şi a secţiilor dotate cu calculatoare, în cadrul universităţilor, institutelor de cercetare şi proiectare şi al marilor grupuri industriale, a devenit necesară generalizarea programelor de calcul şi din domeniul cineticii, pe de o parte pentru a putea rezolva problemele proprii într-un timp mai scurt, iar pe de altă parte, pentru a putea comercializa aceste produse de software, mărind eficienţa utilizării forţelor materiale şi umane din cadrul acestor centre. Programele generale de calcul posedă cele mai diverse structuri şi grade de complexitate.

Unul din cele mai simple programe utilizează ca date iniţiale entalpia componenţilor, stoichiometria reacţiei, presiunea şi temperatura de lucru, permiţînd calculul compoziţiilor chimice la echilibru. Se menţionează aplicarea acestui program pentru calculul sistemului hidrogen-oxigen [36].

Alte programe, cu caracter general au fost elaborate pentru clase de substanţe sau tipuri de reacţii. Astfel, recent s-a menţionat elaborarea unui program general de calcul al constantelor de viteză globală de ordinul I pentru descompunerea termică a parafinelor liniare şi a izoparafinelor din amestecuri de hidrocarburi gazoase şi lichide, în domeniul C_2—C_8 [37].

Alte programe și mai complexe, necesită specificarea mecanismului de reacție și au fost concepute pentru integrarea numerică a ecuațiilor de viteză de orice tip [38]. Pentru centre mari de informatică, care posedă echipamente puternice de calcul și de memorie externă, precum și software-ul necesar operării cu fișiere, s-au creat imense baze de date, cuprinzînd entalpiile, energiile de formare din elemente, entropiile și capacitățile calorice pentru un număr mare de compuși chimici. Utilizînd ca date de intrare doar denumirea speciilor chimice reactante și coeficienții stoichiometrici, un program permite calculul constantelor de echilibru în funcție de temperatură, pentru marea majoritate a reacțiilor de interes practic [39].

Un program comercial deosebit de vast elaborat în limbaj compatibil cu calculatorul electronic CDC-6400 este cunoscut sub denumirea REMECH [40].

Acesta necesită introducerea, ca date inițiale, a setului de reacții chimice și de concentrații inițiale, precum și a valorilor pentru toate constantele de viteză și de echilibru, calculînd printr-o integrare numerică, funcțiile concentrație-timp. Cele mai diverse sisteme chimice pot fi rezolvate cu ajutorul acestui program, cum ar fi: sisteme de reacție cu sau fără intermediar în stare staționară, echilibre acid-bază cu concentrații de protoni sau ioni hidroxil constante sau variabile, echilibre chimice complexe și reacții catalitice de cele mai diferite tipuri.

În cazul gazelor ideale, calculul echilibrelor simultane a fost abordat prin metode foarte diverse.

Una din metodologii [41] propune împărțirea componenților unui amestec de gaze în componenți primari și secundari. Din prima categorie fac parte j elemente și electroni, iar dintr-a doua, k compuși chimici și ioni, numărul, total de specii din sisteme fiind: $i=j+k$. Din punct de vedere termodinamic, echilibrele simultane constituie un sistem descris de k ecuații corespunzătoare reacțiilor chimice. Se derivă astfel trei metode de rezolvare a problemei:

— metoda indicelui de reacție, care duce la formularea unui sistem de k ecuații;

— metoda numărului de moli, care necesită rezolvarea unui sistem de i ecuații;

— metoda fracțiilor molare, implificînd un sistem de j ecuații.

Printr-o simulare pe un calculator ICL-1900, cea mai bună convergență s-a obținut prin ultima metodă, aceasta pretîndu-se îndeosebi la rezolvarea sistemelor cu un număr mare de componenți.

De fapt, primele metode de calcul al compoziției gazelor la echilibru datează din anul 1950 și au fost concepute pentru studiul compoziției gazelor de combustie. Odată cu posibilitățile oferite de calculatoarele electronice, metodele au devenit tot mai perfecționate, mai exacte și totodată mai generale.

Unul din exemplele cele mai recente din acest domeniu pornește de la metodologia de calcul a lui Brinkley—Neumann, care se extinde [42]. Procedeul de calcul este iterativ și conceput în așa fel, încît să cuprindă toate reacțiile posibile între toți componenții specificați ai unui sistem, fără a fi necesare să se specifice reacțiile și mecanismele posibile. Verificarea calculelor, foarte complexe de altfel, se realizează prin legea acțiunii maselor.

Condiția ca într-un sistem multicomponent să existe un echilibru chimic se poate formula în două moduri:

— să fie îndeplinite condițiile legii acțiunii maselor, sau

— entalpia liberă să fie minimă.

În primul caz, se obține un sistem de ecuații liniare și neliniare, algebrice care se rezolvă prin iterație, iar în cel de-al doilea, problema se transformă într-una de optimizare neliniară.

Postulînd prima condiție, ecuațiile de acțiune a maselor pentru n componenți se pot scrie:

$$g_j = k_j \cdot \prod_n g_j^{v_{j,j}^{\circ}}$$

în care: k_j este constanta de acțiune a maselor;

$V_{j,j}^{\circ}$ — coeficientul stoichiometric al reacției de formare a componentului j din componentul de referință j°;

g — fracția volumetrică.

Sistemul ecuațiilor bilanțurilor de masă, pentru j elemente chimice are forma:

$$b_j = \sum C_j \cdot g_j,$$

în care: C este un coeficient rezultat din structura elementară.

Sistemul de ecuații se împarte într-un subsistem de ecuații liniare și unul de ecuații neliniare, care se rezolvă prin iterații Newton succesive. Sistemul liniar s-a logaritmat, deoarece astfel s-a mărit domeniul de convergență al procedeului și s-a evitat apariția unor fracții volumetrice negative. La trecerea de la un subsistem la altul, ecuațiile liniare s-au delogaritmat și s-au logaritmat succesiv în cursul iterațiilor. Datele inițiale ale programului sînt: numărul componenților al combinațiilor de elemente și al elementelor chimice, coeficienții stoichiometrici pentru reacția de formare din componenții de referință, compoziția inițială pe elemente, coeficienții polinoamelor pentru calculul entalpiei și al entropiei, masele moleculare ale componenților de referință, fracțiile volumetrice (molare) ale componenților de referință și presiunile pentru care se cere calculul.

Programul scris în FORTRAN este divizat în mai multe subrutine pentru rezolvarea sistemelor de ecuații liniare, pentru calculul mărimilor termodinamice ale componenților puri, pentru operațiile matriciale, precum și pentru calculul logaritmilor naturali și al funcțiilor exponențiale ale elementelor matriciale.

Un alt program utilizează pentru rezvolarea sistemului de ecuații neliniare, care descriu bilanțul de materiale la echilibru, metoda iterativă a lui Marquard [43].

S-a amintit anterior că o a doua modalitate de abordare a calculului echilibrelor chimice este cea prin minimizarea energiei libere. Metoda se pretează și în situațiile complexe, în care reacțiile chimice însoțesc sau sînt însoțite de transformări de faze [44].

Una din tehnicile de optimizare specifice sistemelor neliniare, aplicată la calculul echilibrelor chimice complexe, este metoda pantei maxime, utili-

zată de White. A fost elaborat apoi un program general în FORTRAN II pentru un calculator IBM-1620, cu ajutorul căruia s-a putut calcula, de exemplu compoziția deosebit de complexă, la echilibru, a gazelor rezultate din amonoxidarea propilenei. Programul a permis simularea concentrației celor peste 20 de specii chimice în amestecul de reacție, sub influența compoziției gazelor în alimentare, a temperaturii și a presiunii [45].

Din cele cîteva exemple prezentate în acest capitol rezultă, că tehnicile noi de calcul și calculatoarele electronice apropie deosebit de mult domeniile de activitate din chimie permițînd tratarea într-un mod riguros științific și unitar a fenomenelor implicate în tehnologia chimică și abordarea într-un mod unitar a rezolvării unor teme de cercetare care privesc însă atît proiectarea, cît și exploatarea rațională a proceselor și a instalațiilor din industria chimică.

BIBLIOGRAFIE

1. Desmonde, W. H. *Computer and their uses.* În: Prentice Hall Inc. 1964, p. 190 și 194
2. Oettinger, G. În: Scientific American vol. **215**, nr. 3, sept. (1966), p. 161
3. Warme, P. K., Go, N., Scheraga, H. A. În: J. Comp. Phys, vol. **9**, aprilie (1972), p. 303
4. Tometsko, A. M. În: Comp. Biomed. Research, vol. **5**, aprilie (1972), p. 156
5. Wagner, W. F. În: Chem. Engng. 29 apr. 1963, p. 104
6. Franks, R. G. E. *Mathematical Modelling in Chemical Engineering*, p. 112
7. Bishop, K. A., Green, D. W. În: A.I.Ch.E.-J., vol. **16**, nr. 1, ian. (1970), p. 139
8. Buis, J. P. În: Simulation nr. 20, febr. (1973), p. 37
9. Dalla Lana, I. G., Myint, A., Wanke, S. E. În: Can. J. Chem. Engng vol. **51**, nr. 5, oct. (1973), p. 578
10. Juusola, J. A., Bacon, D. W., Downie, J. În: Can. J. Chem. Engng. vol. **50**, nr. 6, dec. (1972), p. 796
11. Tanner, R. În: Ind. Eng. Chem. Fundam. vol. **11**, nr. 1 (1972), p. 1
12. Burovoi, I., și Predkin, N. I. În: Teor. osn. him. tehn. vol. **6**, nr. 1, ian. —febr. (1972), p. 37
13. Sussmann, G., Potter, H. În: Ind. Eng. Chem. vol. **46** (1954), p. 457
14. Oehlmann, H., Lischke, F. În: Z. Chem. nr. 8, aug. (1972), p. 134
15. Peterson, T. I. Chem. Engng. Progr.—Symp. Series vol. **57**, nr. 35, (1961), p. 111
16. Umeda, T., Nishio, M., Komatsu, S. În: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., vol. **10**, nr. 2 (1971), p. 236
17. Lapidus, L. În: A. I. Ch. E. — J. vol. **7**, nr. 2, (1961), p. 288
18. Marquard, T. În: Chem. Engng. Progr. vol. **55**, nr. 1, (1959), p. 65
19. Reilly, T. În: Can. J. Chem. Engng. vol. **48**, nr. 2, (1970), p. 168
20. Kittrell, J., Mezaki, T. În: Ind. Eng. Chem., vol. **59**, nr. 1, (1967), p. 28
21. Dabrowski, B., Butt, H., Bliss, G. În: J. Catalysis. vol. **18**, nr. 2 (1970), p. 297
22. Simmrock, K. H. În: Chem. Ing. Techn., vol. **43**, nr. 9 (1971), p. 571
23. Gurumurthy, C. V., Govindarao, V. M. H. În: Ind. Eng. Chem. — Fundam. vol. **13**, nr. 1 (1974), p. 9
24. Auer, W., Bakemeier, H., Detzer, H., Krabetz, R. În: Dechema Monographie, vol. **50**, 1964, p. 95
25. Seinfeld, J. H., Cavalas, G. R. În: A. I. Ch. E.-J., vol. **16**, nr. 4 iulie (1970), p. 644
26. Carr, N. L., Somers, A. E. În: Can. J. Chem. Engng, vol. **48**, nr. 1 febr. (1970), p. 456
27. Lombardo, E. A., Hall, W. K. În: A. J. Ch. E.-J, vol. **17**, sept. (1971), p. 1229
28. Froment, G Î. F.n: Chem. Ing. Techn. vol. **42**, nr. 8, (1970), p. 561
29. Altuglu, S., Roberts, R. W. În: Ind. Eng. Chem.-Proc. Des. Dev. vol. **12**, nr. 2, apr. (1973), p. 160

30. Cerny, J., Pexidr, V., Pasek, J. În: Chem. Ing. Techn. vol. **43**, nr. 11, (1971), p. 683
31. Chandler, J. P., Hill, D. E. În: Spivey, H.O. Comp. Biom. Res. vol. **5**, oct. (1972), p. 515
32. Subramanian, P. S., Murthy, M. S. În: Ind. Eng. Chem.-Proc. Des. Dev. vol. **13**, nr. 2, (1974), p. 112
33. Vallerschamp, R. E., Perlmutter, D. D. În: Ind. Eng. Chem. Fundam., vol. **10**, nr. 1, (1971), p. 150
34. Sane, P. P., Eckert, R. E., Woods, J. M. În: Ind, Eng. Chem.-Fundam., vol. **13**, vol. **10**, nr. 1, (1971), p. 150
nr. 1, (1974), p. 52
35. Domnești eanu, R.: Teză de doctorat, I.P.G. — București, 1974
36. McGreavy, C., Adderley, C. I. *Desing and the Computer* În: Inst. of Chem. Eng. Symp. Series, nr. 35, cap. 5, p. 16
37. Darvis, H. G., Farrell, T. J. În: Ind. Eng. Chem.-Proc. Des. Dev., vol. **12**, nr. 2, apr. (1973), p. 171
38. Laurendan, N. M., Sawyer, R. F. În: Comp. Abstracts vol. **16**, nr. 7, iulie (1972), p. 151, ref. 1949
39. Nathenson, M. În: Geological Survey, PB-214372/5, 1973, p. 33
40. Delos F. DeTar *Computer Programs for Chemistry*, W. A. Bjamin Inc. N. Y., Amsterdam, vol. **2**, 1969
41. Stein, W. A. În: Chem. Zeitg./Chemiewirtschaft vol. **97**, nr. 2, febr. (1973), p. 85
42. Neumann, K. K. În: Chem. Zeitg/Chemiewirtschaft vol. **97**, nr. 9, sept. (1973), p. 492
43. Sanderson, R. V. În: Chien, H. H. Y. Ind. Eng. Chem.-Proc. Des. Dev. vol. **12**, nr. 1, ian. (1973), p. 81
44. Dbizniewski, J. H., Adler, S. B. În: Decision, Design and the Computer, Inst. of. Chem. Eng. Symp. Series nr. 35, cap, 4, p. 21
45. Surayanarayana, K., Reddy, P. J., Murti, P. S. În: Can. J. Chem. Engng. vol. **49**, nr. 3, iunie (1971), p. 369

2.2.2. **Proprietăți fizico-chimice**

Lucrările de modelare și proiectare a instalațiilor industriale necesită o cunoaștere foarte precisă a proprietăților fizico-chimice ale compușilor chimici. Se menționează observația Institutului American de Petrol (API) că numai în urma creșterii exactității în determinarea entalpiilor se obțin economii estimate la 2 milioane de dolari pe an.

Legitățile care domină fenomenele fizico-chimice oferă desigur informații valoroase celor care doresc aplicarea lor practică însă aceste legi nu pot explica în mod satisfăcător, decît proprietățile unor substanțe sau sisteme chimice ideale sau apropiate de starea ideală. În condiții pratice de lucru însă condițiile de stare sînt în majoritatea cazurilor diferite de cele ideale.

Intervin temperaturi foarte joase sau presiuni foarte înalte, fenomene de asociere în soluții sau efecte de structură, care fac inaplicabilă de pildă legea gazelor sub forma clasică. În aceste cazuri ecuațiile de stare trebuie corectate și în mod curent formele finale ale acestora depind de forma de *corelație cu temperatura și / sau presiunea* aleasă pentru corecția volumului molar. Corecții similare de temperatură și presiune se aplică și coeficienților de activitate sau fugacitate pentru sisteme binare și multicomponente în relațiile de echilibru lichid-vapori sau în caracterizarea soluțiilor.

Toate aceste corecții se fac pe baza unor date experimentale, iar prelucrarea lor în scopul, obținerii unor corelații optime din punctul de vedere al concordanței acestora cu datele experimentale se poate face doar cu ajutorul calculatoarelor electronice.

Uneori, mai ales în cazul necesității de a elabora ecuații de calcul a unor mărimi fizico-chimice pentru domenii restrînse de variație a parametrilor de stare, cum este cazul acelor ecuații care se utilizează în modelele de conducere directă prin calculatoare electronice a unor instalații tehnologice, se renunță chiar și la forma teoretică a corelațiilor, stabilind formule regresionale de calcul.

Literatura de ecuații așa-zise „empirice", pentru calculul proprietăților fizico-chimice ale compușilor chimici, este foarte bogată, însă de foarte multe ori incompletă, în sensul că nu se specifică întotdeauna limitele de aplicabilitate ale acestora, deosebit de importante, ținînd cont de natura lor statistică. Alte ori există un număr mai mare de ecuații recomandate de surse diverse. pentru aceeași proprietate și aceiași parametri care duc la rezultate comparabile, utilizatorul lor neavînd însă posibilitatea de a decide în mod obiectiv superioritatea unei anumite ecuații sau a mai multora, în funcție de domeniul dorit de utilizare. În aceste cazuri, tehnica de calcul electronic a devenit un mijloc important de selectare a ecuațiilor cu concordanța de maximă semnificație statistică cu datele experimentale.

Calculatoarele electronice au permis în mare măsură unificarea bazei de calcul al proprietăților fizico-chimice ale substanțelor chimice și generalizarea programelor de calcul ale acestora.

Astăzi există foarte multe baze de date și de calcul ale acestor proprietăți în centrele de calcul mari, la care au acces atît cercetătorii, cît și proiectanții și tehnologii din industria chimică, permițînd obținerea unor precizii și a unei eficiențe economice mărite.

Se poate observa deci ușor, că în domeniul calculului proprietăților fizico-chimice, calculatoarele electronice au un scop dublu: elaborarea și discriminarea ecuațiilor de calcul ale acestor proprietăți pe de o parte, iar pe de altă parte, calculul automat al acestora în activitățile cele mai diverse ale chimiei.

O aplicație care cuprinde ambele aspecte ale utilizării unui calculator în acest domeniu a fost realizată în cadrul Combinatului Petrochimic Pitești. În cadrul activității de modelare a unui proces de polimerizare a etilenei la presiune înaltă. Într-o instalație care urma să fie dotată cu un calculator electronic de proces, a fost necesar calculul unor proprietăți termodinamice ale sistemului etilenă-polietilenă în condiții extreme. Autorii au urmărit într-o primă lucrare [1] calculul efectului negativ Joule—Kelvin al detentei etilenei la presiuni înalte.

S-a pornit de la o metodă de calcul elaborată de Benzler [2], care a propus o ecuație de stare pentru etilenă, valabilă pînă la 10 000 ata:

$$\pi = a + b(\nu - 1) + c(\nu - 1)^2/\nu,$$

unde: π și ν sînt presiunea redusă, respectiv, temperatura redusă; a, b, și c funcții de volum.

Pe baza unor date experimentale măsurători de date pVT efectuate de Michels, Benzler a elaborat pentru mai multe subdomenii de greutate specifică

redusă δ, expresii polinomiale pentru $a=f(\delta)$, $b=f(\delta)$ și $c=f(\delta)$. Pentru entalpia H, același autor a propus ecuația:

$$H=[\mu_0+\int c_{v_0}dT]+p_c\cdot v'_c\cdot\left[\int\frac{a}{\delta^2}d\delta-\int\frac{b}{\delta^2}d\delta-2\left(1-\frac{1}{\nu}\right)\int\frac{c}{\delta^2}d\delta+\frac{\pi}{\delta}\right],$$

în care: p_c și v_c sînt presiunea, respectiv volumul specific critic;
U_0 — o constantă care a fost determinată presupunînd entalpia critică 100 kcal/kg.

Pentru căldura specifică la volum constant, c_{v0} s-au elaborat de asemenea expresii polinomiale, în funcție de temperatura T.

Elaborarea unui program de calcul al detentei izentalpice a presupus în primul rînd stabilirea unor corelații matematice pentru volumul specific. Modificînd un program de regresie multiplă liniară, s-au elaborat mai multe ecuații de regresie, din care, prin analiza de corelație și dispersională și testarea valorilor statice F și t, s-a selectat ecuația cea mai concordantă cu datele experimentale:

$$v=9\cdot10^{-2}+4{,}175\cdot10^{-2}\lg\frac{p}{1\,000}+6{,}807\cdot10^{-2}\lg\frac{1}{T}+0{,}568\cdot10^{-2}\left(\lg\frac{p}{1\,000}\right)^2+$$

$$+1{,}318\cdot10^{-2}\lg\frac{p}{1\,000}\cdot\lg\frac{1}{T}-0{,}354\cdot10^{-2}\lg\frac{p}{1\,000}\left(\lg\frac{1}{T}\right)^2,$$

în care: v s-a exprimat în m^3/kg, p în atm, iar T în °K.

Ecuația este valabilă pentru presiuni sub 1 000 atm și elaborarea ei a fost necesară, deoarece alte corelații indicate de literatură erau valabile pentru presiuni mai mari.

Programul de calcul al detentei, denumit IZENT a fost scris în FORTRAN IV pentru un calculator IBM-1800. Datele de intrare sînt presiunile de detentă, p_1 și p_2, și temperatura inițială t_1.

Temperatura după detentă se calculează printr-un procedeu iterativ original cu o convergență foarte rapidă, pînă la egalitatea entalpiilor H_1 și H_2 la presiunile p_1 și p_2.

Ținînd cont de faptul că programul urma să fie apelat on-line de către programele de reglare a procesului de polimerizare, s-a impus modificarea programului, în scopul reducerii timpului de calcul. Limitele parametrilor tehnologici fiind suficient de restrînse și constante, s-a înlocuit metoda lui Benzler de calcul a entalpiei, prin ecuații de regresie logaritmice neliniare de forma:

$$H=f\left[\lg\frac{p}{1\,000},\ \lg\frac{1}{T};\ \left(\lg\frac{p}{1\,000}\right)^2;\ \left(\lg\frac{1}{T}\right)^2;\ \left(\lg\frac{p}{1\,000}\cdot\lg\frac{1}{T}\right)\right].$$

Pentru mărirea preciziei s-au elaborat mai multe ecuații pentru subdomenii diferite.

Pentru scurtarea și mai mult a programului s-au elaborat apoi, tot prin regresie neliniară multiplă, ecuații directe de calcul fie a creșterii temperaturii Δt după detenta Δp:

$$t=f(\Delta p,\ \Delta p^2,\ p_1^2,\ p_2^2,\ t_1^2),$$

fie, nemijlocit a temperaturii după detentă:

$$t_2 = f(p_1,\ p_2,\ p_2^2 \cdot t_1).$$

Concordanța mult mai bună cu datele experimentale ale lui Benzler, a corelațiilor noi, stabilite pentru condițiile reale de funcționare, decît a altor formule de calcul din literatură, s-a făcut deasemenea prin testarea statistică a valorilor F și t, calculate prin analiza dispersională și de corelație.

Multe din ecuațiile de regresie stabilite, au fost apoi incluse într-o microbancă de relații pentru calculul proprietăților termodinamice ale sistemului etilenă-polietilenă la presiuni înalte, elaborată de autori pentru aceeași aplicație [3]. Programul denumit DBANK scris în FORTRAN IV pentru un calculator IBM-1800, permite calculul volumului specific, al căldurii specifice al viscozității, al conductivității termice, al greutății specifice și al entalpiei atît al etilenei, cît și al polietilenei și al sistemului etilenă-polietilenă la presiuni înalte.

Din punctul de vedere al programării el a fost conceput în așa fel, încît utilizatorul sau programul principal de reglare directă a instalației să poată avea acces selectiv la oricare din aceste proprietăți.

Pe lîngă unele ecuații preluate din literatură, majoritatea formulelor de calcul au fost elaborate de către autori, pe baza unor diagrame experimentale din literatură, prin tehnici regresionale.

Desigur că programele generale pentru calculul diverselor proprietăți ale substanțelor chimice au fost elaborate pornind de la cele mai diferite ecuații de stare. Astfel, se menționează de exemplu, un program de calcul a unor date termoconductometrice, a densității, a căldurii specifice, a viscozității și a coeficientului de difuzie pentru gazele uzuale, quasiideale [4].

Una din ecuațiile de stare mult utilizate este relația Benedict-Webb-Rubin (BWR) cu opt parametri. Calculul proprietăților termodinamice la parametrii tehnologici caracteristici instalațiilor criogenice cu, ajutorul acestei ecuații a dus la rezultate mult mai concordante decît cele obținute prin relația teoretică [5]. Ecuația s-a dovedit acceptabilă și la descrierea comportării hidrocarburilor ușoare și al amestecurilor lor la temperaturi reduse, peste valoarea 0,6. În regiunea critică relațiile pVT devin foarte dificile de prescris, iar valoarea K pentru calculul echilibrelor lichid-vapori la temperaturi joase nu duce la rezultate corecte.

Generalizarea ecuației de stare BWR pentru temperaturi foarte joase și sisteme care conțin și alte hidrocarburi, decît cele parafinice și olefinice, s-a făcut prin introducerea unor coeficienți specifici de interacțiune, C_0. Expresia funcțională a dependenței acestora de temperatură s-a făcut prin de calcul regresional [6].

Una din modalitățile de corelare a coeficientului de interacțiune C_0 și de activitate γ, precum și a derivatelor lor, cu temperatura, este regresia polinomială [7].

Tot prin modificarea ecuației BWR s-a obținut o relație de calcul pentru o serie de proprietăți fizico-chimice ale metanului și ale propanului. Baza stabilirii ecuațiilor de regresie pentru coeficienții ecuației de stare a constituit-o un set de densități, entalpii, presiuni de vapori și date de echilibru lichid-

vapori rezultate din 1300 de determinări experimentale efectuate pentru componenții puri și amestecuri, între — 179°C și 204°C pînă la 612 atm. Ecuația de stare astfel corectată, permite calculul densității cu o precizie de 0,77%, a entalpiei cu 0,5 kcal/kg a entropiei cu 0,133 kcal/kg grd a presiunii de vapori cu 0,62%, și a valorii K cu 1,67 pînă la 3,73% [8].

Pentru a putea calcula coeficienții de activitate în lichide, γ, s-au inclus termenii de corecție și în ecuația de stare Redlich-Kwong. Aceștia au fost tot constante de interacțiune liniare, determinate prin corelări statistice de date experimentale [9].

Această tehnică a permis de pildă, calculul predictiv foarte precis al echilibrului lichid-vapori pentru sistemul $N_2-Ar-CH_4$ la 123,4°K [10]. Metodele statistice de corelare prin prelucrarea electronică a datelor experimentale au fost utilizate cu succes și la determinarea și exprimarea numerică a efectelor structurii moleculare asupra compresibilității unor substanțe chimice [11]. Experimentările au avut loc între 20 —80°C, și au constat din măsurarea datelor pVT pentru șiruri de compuși la care, de la un experiment la altul, s-a modificat doar un singur parametru de structură, cum ar fi lungimea lanțului moleculei, numărul de cicluri, caracteristica legăturilor sau gradul de ramificare al moleculei.

Ecuația generalizată de stare, de la care s-a plecat a fost de forma:

$$pV = RT\left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^4} + \dots\right).$$

Elaborarea unei ecuații de stare teoretice pe baza acestor funcții de puteri, în cazul lichidelor moleculare, nu a fost însă posibilă din mai multe motive. În primul rînd, la densitățile mari ale unor structuri împachetate, ecuația teoretică ar trebui să conțină cel puțin șapte coeficienți de virial.

O altă cauză este necesitatea de a include în ecuația de stare, cel puțin teoretic, și funcții de distribuție statistică a lanțurilor și ramificărilor de lungimi diferite. În fine, funcțiile de puteri presupun o simetrie a moleculei, ceea ce nu este, evident, forma reală a structurilor. Din aceste motive s-a renunțat la ecuația de stare teoretică și au luat în considerare trei forme de corelare.

1) $\varrho = a + bp + cp^2 + dp^3$

2) Ecuația lui Tait:

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = C \cdot \lg \frac{B+p}{p}$$

3) Ecuația lui Hayward:

$$\frac{V_0 \cdot p}{V_0 \cdot v} = a + bp + cp^2$$

Selecția ecuației optime și stabilirea coeficienților s-a programat pe un calculator. Testele de semnificație au demonstrat că ultimele două relații erau cele mai concordante cu datele experimentale. Ecuația a doua are și avantajul că conține doar două constante. Compresibilitatea, β, s-a dedus apoi din corelația:

$$\beta = 0{,}4343 \frac{C}{B+p}.$$

Un alt capitol mare al termodinamicii, în care s-au utilizat mult corelațiile statistice elaborate cu ajutorul calculatoarelor electronice, este acela al calculelor de echilibru lichid-vapori.

Echilibrul lichid-vapori pentru un component i, se exprimă prin relațiile clasice:

$$y_i \cdot p = x_i \gamma_i p_i^0$$

și

$$x_1 + x_2 + \ldots\ldots x_n = 1$$

sau

$$y_1 + y_2 + \ldots\ldots y_n = 1$$

în care: x_i și y_i sînt fracțiile volumetrice ale componentului în lichid, respectiv, în faza de vapori;

p — presiunea totală;

p_i^0 — presiunea parțială a componentului i;

γ_i — coeficientul de fugacitate.

Pentru n componenți, sistemul se compune din $(n+1)$ ecuații. Abaterea de la zero F_i, a diferenței, $(x_i \gamma_i p_i - y_i \cdot p)$ se minimizează printr-o iterație Newton, pînă la zero. Metoda a permis obținerea unor date foarte bune de echilibru pentru sistemele propan-butenă-1, butan-izobutenă sau tetraclorură de carbon-etanol [12].

Tot un caracter general au avut lucrările de discriminare a metodelor optime de calcul al constantelor Wilson [13]. Datele experimentale de echilibru s-au obținut pe un aparat Gillespie, presiunile de vapori s-au calculat pe baza constantelor lui Antoine, iar pentru calculul constantelor Wilson s-au aplicat trei criterii de minimizare: a pătratelor diferențelor energiilor de exces Gibbs, măsurate și calculate; a pătratelor diferențelor logaritmilor raporturilor coeficienților de activitate experimentali și calculați; și a pătratelor diferențelor dintre presiunile experimentale și cele calculate. Semnificația corelărilor prin aceste tehnici a fost supusă apoi unor teste Fisher.

Însăși presiunea de vapori poate fi calculată prin mai multe relații, în funcție de parametrii cunoscuți și de domeniul de presiune. S-a elaborat și un program de calcul care, în funcție de criteriile menționate, selectează metoda optimă, dintre următoarele procedee de calcul: metoda convergenței punctului infinit a lui Dreisbach, o metodă modificată a ecuației lui Antoine, metoda substanței de referință a lui Othmer și metoda parametrilor reduși a lui Riedel, pornind de la ecuația lui Plank [14].

Elaborarea modelului termodinamic al soluțiilor de neelectroliți, pornind de la o extensie a ecuației NRTL, s-a abordat ținînd cont de marea utilitate a acestuia în procesele industriale de distilare și extracție lichid-lichid [15]. Fugacitatea f_i se poate exprima în faza de vapori:

$$f_i^v = \varnothing_i \cdot y_i \cdot p$$

unde: $\varnothing_i$ este coeficientul de fugacitate, care se poate exprima direct, în funcție doar de componenții puri ai sistemului, prin intemediul unor coeficienți B_{ij}, obținuți la rîndul lor, prin corelațiile lui O'Connell și Prausnitz:

$$\ln \varnothing_i = \left(2 \sum_{j=1}^{n} y_i B_{ij} - B^M\right) \frac{p}{RT},$$

unde:

$$B^M = \sum_i \sum_j y_i \cdot y_i \cdot B_{ij}.$$

Fugacitatea componentului i în faza lichidă, f_i^l, se exprimă în funcție de coeficientul de activitate, γ_i, care poate avea valori între 0,1 și 100, ceea ce înseamnă că determinarea acestui factor este de o importanță specială.

Pentru calculul coeficientului de activitate, pornind de la entalpia liberă de exces, G^E, care depinde de interacțiunile moleculare, s-a propus ecuația NRTL, obținută prin introducerea „fracțiilor molare locale" în modelul lui Scott:

$$G^E = RT \Sigma x_i \frac{\Sigma x_j c_{ji}/RT \cdot \exp(-\alpha_{ij} c_{ji}/RT)}{\Sigma x_k \cdot \exp(-\alpha_{ki} C_{ki}/RT)},$$

în care: parametrii de energie liberă, C și α sînt funcții liniare de temperatură.

Acești parametrii permit deci calculul entalpiei de amestecare și al entalpiei libere de exces din compoziția și temperatura fazei lichide; variabilele independente în prelucrarea electronică a datelor. Presiunea și compoziția vaporilor constituie variabilele dependente, corelate prin metoda celor mai mici pătrate.

Corelări similare ale coeficienților de activitate cu coeficienții caracteristici de componenți, exprimați prin regresii în funcție de temperatură, s-au menționat și pentru sistemul ternar n-butanol-acetat de n-butil-apă [16].

Corelații generalizate au fost elaborate și pentru calculul coeficienților de fugacitate ale amestecurilor de vapori neideali, cu compuși polari și cu legături de hidrogen, la presiuni moderate [17].

Uneori și forme mai simple de corelare a fugacității lichidelor pure s-au dovedit a fi eficiente. Pe baza unui număr mare de date experimentale s-a elaborat astfel, spre a fi utilizată în calculul echilibrului lichid-vapori al amestecurilor de hidrocarburi după ecuația Chao-Seader, o corelare a fugacității f_i^l cu parametrii de stare reduși, p_r și T_r [18]:

$$\lg f_i^l = B_0 + B_1 \cdot p_r + B_2 \cdot p_r^2 - \lg p_r,$$

unde: $B_i = f_i(T_r)$.

În special în acest domeniu al corelațiilor datelor de echilibru, metodele statistice de apreciere a concordanței optime a ecuațiilor propuse cu datele experimentale, în funcție de domeniul $p-T$ și de compoziție a amestecurilor sînt indispensabile. Cu ajutorul acestor tehnici s-a putut stabili precizia

metodelor Chao-Seader, Grayson-Streed și API, în calculul a 48 de sisteme de componenți [19]. La presiuni înalte, pentru calculul echilibrelor, de obicei se apelează la corelațiile Prausnitz-Chuech. Constantele lui Henry, H, și a lui Van Laar, α, se exprimă și în aceste cazuri, prin regresii polinomiale de tipul:

$$\ln H = C_0 + C_1 \cdot \beta + C_2 \cdot \beta^2 + C_3 \cdot \beta^3 + C_4 \cdot \beta^4;$$

respectiv:

$$\alpha^{1/2} = C_0 + C_1 \cdot \theta + C_2 \cdot \theta^2 + C_3 \cdot \theta^3 + C_4 \cdot \theta^4,$$

în care: $\beta = 1\,000/T$ și $\theta = T/100$

Constantele au fost determinate prin prelucrări de date pe calculator, pentru 12 hidrocarburi inferioare [20].

În scopul măririi preciziei calculelor coloanelor de fracționare propan-propilenă, s-au elaborat regresii polinomiale pentru volatilitatea relativă, α_r, sub forma $\alpha^{1/2} = f(T, T^2, T^3, T^4)$, [21].

Pentru procesele de separare rece și de purificare criogenică a hidrogenului, s-au exprimat factorii K în funcție de presiune și temperatură prin regresii multiple de forma [22]:

$$\log K = f_1(T, T^2, T^3, 1/T, 1/T^2) + f_2(T, T^2, T^3, T^4) \cdot \lg \frac{p}{1\,000}.$$

Toate aceste relații de calcul al echilibrelor ale căror enumerare ar putea continua, au finalități practice foarte bine precizate și anume, mărirea preciziei calculelor de proiectare a instalațiilor tehnologice și implicit, a eficienței economice a exploatării lor.

Metodele de calcul descrise s-au concentrat asupra rezolvării problemelor de separare a produselor petroliere, însă și în sinteza grea există multe probleme de optimizat. Pentru a da un singur exemplu, se menționează un program de calcul automat al curbelor de saturație și al caracteristicilor de condensare a amestecurilor gazoase compuse din vapori organici și aer. Presupunînd un mecanism de condensare la echilibru, se poate calcula gradul de fracționare, obținînd indicații valoroase privind gradul posibil de recuperare a lichidelor organice prin răcirea în aer a amestecurilor de vapori organici [23].

Desigur că tehnicile de corelare statistică a datelor experimentale nu sînt singurele aplicații ale calculatoarelor în domeniul studiului echilibrelor fizico-chimice. Sisteme de ecuații neliniare, cum sînt relațiile parametrice de echilibru într-un sistem de absorbție gaz-lichid s-au rezolvat printr-o metodă iterativă Newton, combinată cu metoda secantei a lui Wolfe [24].

Metode numerice complexe au servit la calculul echilibrelor lichid-vapori din presiunea totală a sistemelor ternare, după ecuația Redlich-Kister [23].

Tehnicile de integrări numerice sînt și ele adesea aplicate, de exemplu, la calculul compoziției vaporilor la echilibru și al coeficienților de activitate în faza lichidă, cunoscînd compoziția și temperatura fazei lichide [26].

Fără îndoială că relațiile termodinamice cele mai larg utilizate sînt acelea care servesc la calculul proceselor din industria petrolieră și petrochimică. Marile firme cu acest profil, cum este de pildă British Petroleum, și-au or-

ganizat în centrele lor de calcul, mari programe, integrate în bazele de date fizico-chimice, pentru a avea oricînd un acces rapid la date exacte, în scopul proiectării instalațiilor noi, a optimizării celor aflate în funcțiune și pentru elaborarea modelelor de reglare prin calculator a acestora [27]. În această aplicație s-au utilizat ecuațiile Chao-Seader și Redlich-Kwong. Programul de calcul conține calculul constantelor de echilibru K_i, după ecuații de regresie de tip Antoine:

$$\lg K_i = A_i T + B_i + C_i/T + D_i \cdot \lg p,$$

și ecuații statistice polinomiale pentru calculul entalpiilor. Corelațiile generalizate Chao-Seader și extensiile lui Grayson și Streed au permis obținerea unor date foarte precise pentru amestecurile de hidrocarburi și mai ales, a coeficienților de fugacitate pentru componenții fazelor lichide. Pentru coeficienții de activitate ai componenților s-a utilizat formula de calcul a lui Hildebrand.

Ecuația de stare Redlich-Kwong a servit la calculul fugacității componenților în amestecuri gazoase. Factorii de solubilitate δ, s-au estimat cu formula:

$$\delta = [(\Delta H - RT)/V]^{1/2},$$

în care: căldura latentă, ΔH, s-a calculat cu ecuația lui Giacollone și s-a corectat regresional cu temperatura, după ecuația lui Watson. Factorii de acentricitate, W_i, s-au calculat prin relația lui Edmister, iar parametrii critici s-au estimat cu ajutorul relației lui Michael și Thodos, utilizînd metoda paracorului.

Datele de echilibru lichid-vapori și de entalpie obținute, se utilizează în calculele de inginerie chimică în rafinarea uleiurilor, iar relațiile pVT, în calculul proceselor de hidrocracare și de compresie.

Un alt capitol al calculelor termodinamice care a beneficiat de aportul calculatoarelor electronice, este acela al termodinamicii amestecurilor.

Un exemplu îl constituie estimarea energiei libere de exces Gibbs și a entalpiei de amestecare pentru sisteme binare neasociate [28]. S-a pornit de la expresia energiei libere molare de exces, G^E, care caracterizează abaterea de la comportarea ideală a amestecurilor:

$$\frac{G^E}{RT} = -\frac{x_1 \cdot x_2 \cdot \ln(A_{12} \cdot A_{21})}{(x_1 + x_2 \cdot A_{12})(x_2 + x_1 \cdot A_{21})} - \left[x_1 \cdot \ln\left(x_1 + \frac{x_2 V_2}{V_1}\right) + x_2 \cdot \ln\left(x_2 + \frac{x_1 V_1}{V_2}\right)\right]$$

în care: V este volumul molar;
iar A_{ij} sînt parametrii caracteristici ai sistemului.

Din relația dintre G^E și entalpia de amestecare H^E:

$$\left[\partial\left(\frac{G^E}{T}\right)/\partial T\right]_{p,\,x} = -H^E/T^2$$

s-a obținut în final o ecuație de regresie neliniară, $H^E = f(x_1, x_2, A_{12}, A_{21})$, pentru care parametrii A_{ij} se obțin, fie din determinările experimentale ale energiei libere de exces, fie din entalpia de amestecare la o temperatură dată.

Pentru calculul variațiilor entalpiei, ΔH, și al entalpiei libere, ΔG, în sisteme multicomponente s-a elaborat un program scris în limbajul simbolic FORMAC/IBM [29].

S-a pornit de la relația lui Kohler, extinsă pentru sisteme multicomponente de Kehiaian, pentru expresia variației entalpiei libere de exces, ΔG^{xs}, într-un amestec cu n componenți:

$$\Delta G^{xs} = \sum_{i=1}^{i=m-1} \sum_{j=i+1}^{j=m} (N_i + N_j)^2 (\Delta G_{ij})_{N_i/N_j},$$

în care: ΔG_{ij} este variația entalpiei libere de exces de amestecare pentru o soluție binară cu un raport molar dat N_i/N_j. ΔG_{ij} s-a estimat printr-un polinom, în funcție de fracțiile molare x ale componenților:

$$\Delta G_{ij} = x_i \cdot x_j \cdot (A_{ij} \cdot x_i^2 + B_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + C_{ij} \cdot x_j^2).$$

Mărimile parțial molare se derivă astfel:

$$\Delta \bar{G}_i = \Delta G^{id} + \Delta G^{xs} + \sum_{j=1}^{i=m-1} (\delta_{ij} - N_j) \left(\frac{\partial \Delta G^{id}}{\partial N_j} + \frac{\partial \Delta G^{xs}}{\partial N_j} \right)$$

unde:

ΔG^{id} este variația entalpiei libere ideale;

ΔG^{xs} — variația entalpiei libere de exces a soluției.

Împreună cu relațiile:

$$\Delta G^{id} = RT \sum_{i=1}^{i=m} N_i \cdot \ln N_i; \quad \Delta G = \Delta G^{id} + \Delta G^{xs},$$

se obține:

$$\Delta \bar{G} = \sum_{i=1}^{i=m-1} \sum_{j=i+1}^{j=m} \frac{N_i \cdot N_j}{(N_i + N_j)^2} (A_{ij} \cdot N_i^2 + B_{ij} N_i N_j + C_{ij} N_j^2) + RT \sum_{i=1}^{i=m} N_i \cdot \ln N_i$$

Mărimile parțial molare pentru m componenți se calculează în funcție de variabilele independente dintr-un sistem de ecuații conținînd $(m-1)$ derivate parțiale:

$$\Delta \bar{G}_1 = \Delta G + (1 - N_1) \frac{\partial \Delta G}{\partial N_1} - N_2 \frac{\partial \Delta G}{\partial N_2} - \ldots - N_{m-1} \frac{\partial \Delta G}{\partial N_{m-1}}$$

$$\Delta G_2 = \Delta G - N_1 \frac{\partial \Delta G}{\partial N_1} + (1 - N_2) \frac{\partial \Delta G}{\partial N_2} - \ldots - N_{m-1} \frac{\partial \Delta G}{\partial N_{m-1}}$$

$$\vdots$$

$$\Delta \bar{G}_m = \Delta G - N_1 \frac{\partial \Delta G}{\partial N_1} - N_2 \frac{\partial \Delta G}{\partial N_2} - \ldots - N_{m-1} \frac{\partial \Delta G}{\partial N_{m-1}}$$

Pentru un sistem cuaternar de pildă, rezolvarea sistemului pe un calculator IBM 360/67 durează 4,35 secunde. Algoritmul și programul s-au utilizat

la calcule deosebit de complexe, cum ar fi acela ale domeniului de instabilitate al sistemului Sn—Zn—Pb—Cd, sau la calculul efectului termic produs la cristalizarea primului germene într-o soluție lichidă.

Calculele proprietăților amestecurilor au devenit deosebit de vaste, stimulate evident și de posibilitățile oferite de calculatoarele electronice. S-au putut aborda cu ajutorul acestora, calculele amestecurilor cuaternare în regiuni de gaz și de lichid [30]. Au apărut modele tot mai complexe pentru determinarea energiei libere de exces Gibbs și atunci din nou metodele statistice de descriminare și-au spus cuvîntul. Doar astfel s-au putut compara de pildă, eficiența modelelor de amestec Wilson, NRTL, Wilson entalpic și Orye pentru calculul predictiv a 49 de sisteme binare, 9 ternare și 3 ternare lichid-lichid, ajungînd la concluzia că ultimul model concordă cel mai bine cu datele experimentale [31].

Există foarte multe lucrări experimentale în scopul corelării matematice a proprietăților de exces ale lichidelor normale [32] și ale amestecurilor de hidrocarburi [33], unele din ele fiind foarte precise, incluzînd corecții statistice ale volumelor molare efective, pentru a include efectele gradului de ramificare ale moleculei, ale legăturilor duble și triple, precum și ale inelelor saturate și aromatice. Minimizarea abaterilor dintre valorile estimate și măsurate s-a făcut cu ajutorul unei tehnici de gradient (procedeu Rosenbrock), programate pe un calculator IBM 360/65 [34]. În potențiometria analitică, analiza numerică a echilibrelor sistemelor multicomponente a permis determinarea precisă a constantelor de stabilitate și a distribuției unor specii complexe existente simultan [35].

Forma diferențială a ecuației Gibbs-Duhem, care descrie relația dintre potențialul chimic, μ, al speciilor reactante într-un sistem închis:

$$a\,\mathrm{d}\mu_A + b\,\mathrm{d}\mu_B + \ldots + z\,\mathrm{d}\mu_Z + V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T = 0$$

se reduce, la presiune și temperatură constantă, la expresia:

$$a\,\mathrm{d}\mu_A + b\,\mathrm{d}\mu_B \ldots + z\,\mathrm{d}\mu_Z = 0$$

unde: a, $b \ldots z$ sînt numărul de moli.

Diferențiind total, simplificînd și înlocuind $\mathrm{d}\mu_4 = 2{,}3\ RT \cdot \lg [A]$, s-a obținut o ecuație care a fost rezolvată pe un calculator electronic, care a calculat derivatele parțiale și apoi expresiile integrale ale acestora.

Printr-un program denumit FISTR, combinat cu unul general de minimizare LEGATROP, s-au calculat datele de distribuție ale unui component între 2 faze și valorile statistic cele mai semnificative ale constantelor de formare a complecșilor cu 2, 3 și 4 componenți în soluții [36].

Astăzi, practic pentru toate clasele de substanțe de interes major, există formule de calcul al proprietăților fizico-chimice, fie analitice cu parametrii estimați prin prelucrarea electronică a datelor experimentale, fie în întregime de tip regresional.

În tabelul 2 se dau cîteva din mărimile fizico-chimice estimate prin diverse metode, însă care au fost toate, fie stabilite cu ajutorul calculatoarelor electronice, fie fac parte din pachete de programe generale pentru acestea.

Tabelul 2

Proprietăţi fizico-chimice estimate prin prelucrări automate de date

Mărimea sau relaţia fizico-chimică	Domeniul de aplicaţie	Metode şi relaţii utilizate	Referiri bibliografice
Curba de vaporizare	Ţiţei, fracţiuni petroliere	Raoult Hadden-Grayson	[37]
Echilibru lichid-vapori	Sisteme binare miscibile		[15]
	Sisteme binare (izobar)	Barker	[38]
	Sisteme binare (izoterm)	Wilson	[39]
	Sisteme trifazice		[40]
Echilibru lichid-lichid	Sisteme ternare	NRTL	[41]
Constanta K	Echilibru lichid-vapori		[42], [43], [27]
Echilibru lichid-vapori şi călduri de amestec	—	Regresie polinomială pentru coef. Margules	[44]
Energia de exces Gibbs	Amestec lichid-vapori	Renon-Prausnitz	[45]
		Ramalbh-Delmas	[46]
Temperatura critică, presiunea critică, presiunea de vapori, entalpie	Vapori saturaţi lichide	Lydersen Riedel Calingaert-Davis Hougen-Watson-Ragatz	[47]
Entalpie şi căldură specifică	Amestecuri	Hougen-Watson, Lyderson-Greenkorn	[50]
		Hougen, Yen-Alexander, Benedict-Webb-Rubin	[51]

Tabelul 2 (continuare)

Mărimea sau relația fizico-chimică	Domeniul de aplicație	Metode și relații utilizate	Referiri bibliografice
Densitate	Lichide	Schroeder, Lydersen-Greenkorn-Hougen	[47]
	Lichide-saturate	Martin, Gunn-Yamada, Guggenheim	[52] [53]
	Vapori	Hougen-Watson Ragatz	[47]
Viscozitatea	Lichide	Arrhenius	[47]
	n-alcani lichizi	Riedel, Uyehara-Watson, Edmister	[54]
Conductivitate	*n*-alcani-alcooli-apă *n*-alcani-1-n-cloralcani	modele de grupuri funcționale	[55]
	Fracții petroliere	regresii după diagrame ASTM	[56]
	Vapori	Wilke-Lee	[47]
	Amestecuri	Lindsay-Bromley Stiel-Thodos	[57]
	Lichide, vapori, amestecuri gazoase	Palmer Eucken	[47] [58] [58]
Căldura latentă de vaporizare	—	Watson	[47]
Coeficienți de difuzie	—	Kirkwood-Stokes Hirschfelder-Bird-Spotz, Fuller-Schettler-Giddings	[59] [57]
Modul de solidificare	Produse bituminoase	Van der Poel	[60]

Tabelul 2 (continuare)

Mărimea sau relația fizico-chimică	Domeniul de aplicație	Metode și relații utilizate	Referiri bibliografice
Coeficienți de activitate	H_2SO_4 și acid toluensulfonic în apă	Hala	[61]
Diagrame de stare	Apă în soluții ternare	Zdanowski (electroliți) Robinson-Bower (neelectroliți)	[62]
	Sisteme binare și ternare pentru metale		[63]
Proprietăți termice și termodinamice	Program general		[64], [65]

BIBLIOGRAFIE

1. Laiber, V., Alerguș, L., David, D., Săndulescu, D. *Calculul detentei izentalpice a etilenei la presiuni înalte*—prezentat la a IV-a Conferință Națională de Chimie Fizică Generală și Aplicată, București, sept. 1974
2. Benzler, H., Koch, A. v. În: Chem. Ing. Techn., vol. **27**, nr. 2, (1955), p. 71
3. Laiber, V., Săndulescu, D. *Primul Microsimpozion de Chimie Macromoleculară*, Iași, noiembrie 1975
4. Holmes, J. T., Baerns, M. G, În: Chem. Engng., vol. **72**, nr. 11, 24 mai (1965), p. 103
5. Lavin, J. T., Linnett, D. T. În: *Decision, Design and the Computer*, Inst. of Chem. Eng. Symp. Series, nr. 35, cap. 4, p. 16
6. Sood, S. K., Haselden, G. G. În: A. I. Ch. E. J., vol. **16**, nr. 5 (1970), p. 891
7. Ruf, J. F., Kurata, F., Mc. Call, T. F. În: Ind. Eng. Chem.—Proc. Des. Dev., vol. **12**, nr. 1, ian. (1973), p. 1
8. Liu, C. J., Kwon, Y. C., Starling, K. E. În: Can. J. Chem. Engng., vol. **50**, nr. 5, oct. (1972), p. 644
9. Hsi, Ch., Liu, B. C. Y. În: Can. J. Chem. Engng., vol. **49**, nr. 1, febr. (1971), p. 140
10. Gravelle, D., Liu, C. Y. În: Can. J. Chem. Engng., vol. **51**, nr. 2, apr. (1973), p. 227
11. Kuss, E., Taslimi, M. În: Chem. Ing. Techn., vol. **42**, nr. 17, (1970), p. 1073
12. Sanchez, V., Guiglion, G., Mahen, J. În: Chim. Ind. Gen. Chimique, vol. **103**, nr. 10, iunie (1970), p. 1278
13. Verhoeye, L. În: Chem. Eng. Sci., vol. **25**, nr. 12, dec. (1970), p. 1903
14. Stitzell, J. A., Kammermayer, K. În: Chem. Engng., nr. 6, 20 martie, (1972), p. 136
15. Renon, H., Asselineanu, L., Cohen, G. În: Chim. Ind. Gen. Chimique, vol. **104**, nr. 12, iulie (1971), p. 1543
16. Mandhane, J. M., Heidemann, R. A. În: Can. J. Chem. Engng., vol. **51**, nr. 3, iunie (1973), p. 381
17. Nothnagel, K. H., Abrams, D. S., Prausnitz, J. M. În: Ind. Eng., Chem.—Proc. Des. Dev., vol. **12**, nr. 1, ian. (1973), p. 25

56. Abbott, M. M., Kaufman, T. G., Domash, L. În: Can. J. Chem. Engng., vol. **49** nr. 3, iunie (1973), p. 379
57. Johnson, D. W., Colver, C. P. În: Hydroc. Proc., martie (1969), p. 113
58. Brown, T. R. În: Chem. Engng., vol. **81**, nr. 6, 18 martie (1974), p. 114
59. Burkhardt, R. D., Merrill, J. C. În: J. Polym. Sci.—C. Polymer Symp., nr. 25, 1968, p. 3
60. Bats, F. T. În: J. Appl. Chem. Biotechn., vol. **23**, nr. 2, febr. (1973), p. 139
61. Saunders, A., Sawistowski, H. În: J. Appl. Chem. Biotechn., vol. **23**, nr. 2, febr. (1973), p. 111
62. Chen, H., Sangster, J., Teng, T. T., Lenzi, F. În: Can. J. Chem. Engng., vol. **51**, nr. 2, apr. (1973), p. 234
63. Kaufmann, K., Bernstein, H. *Comupter Calculations of Phase Diagrams.* (Ed. J. L. Margrave) Acad. Press, N. York—London, 1970, ediția I, vol. **4**, cap. XI
64. * * * Process Engng., dec. 1973, p. 130
65. Hecht, C. În: Z. Chem., vol. **11**, nr. 7, (1971), p. 24

2.2.3 Chimia polimerilor

Notații și simboluri

(utilizate în cazurile în care nu se specifică altfel în text)

A — debit volumetric
c — cristalinitate
c_p — căldură specifică (la presiune constantă)
D — densitatea polimerului — produs finit
E — energie de activare
El — elongație
f — funcție (în general)
F — debit volumetric de alimentare în reactor
$F(z)$ — funcție generatoare
g — fracție gravimetrică
H — entalpia
ICT_i — indice de curgere la topire (i-greutatea pistonului)
k — constantă de viteză
k^∞ — factor de amplitudine al constantei de viteză
K — promotor
K_t — coeficient de transfer termic
M — monomer sau masă moleculară
o — opacitate
O — oxigen
p — presiune
P — polimer inactiv
$P^\bullet$ — radical polimer
$\overline{P}_n$ — grad mediu numeric de polimerizare
q — debit gravimetric de alimentare
r — viteza de reacție
R — constanta gazelor ideale
$R^\bullet$ — radical rezultat din decompoziția promotorului
Rc — rezistența la limită de curgere
Rr — rezistența la limită de rupere
RU — raport de umflare
s — strălucire
S_t — suprafața de transfer
t — timp
T — temperatură absolută
T_w — temperatura la peretele de transfer termic
v_1 — viteza liniară de curgere
Δv^* — volum de activare
V — volum de reacție
w — probabilitate statistică
W — fracție gravimetrică de polimer
x — conversia sau lungimea reactorului tubular
X — solvent
α — indice statistic
Δ — abatere, variație, diferență, increment
φ — factor de eficiență a reacției de descompunere a promotorului
μ — moment statistic
ν — lungime cinetică a lanțului de polimeri
ρ — greutatea specifică
θ — probabilitatea propagării
τ — timp de staționare
$\overline{\ }$ — valoare medie
$[\ ]$ — concentrație molară

Indici

a — alimentare
c — valoarea critică
d — reacția de descompunere a promotorului

dp	— reacția de depolimerizare	td	— reacția de terminare prin disproporționare
exp	— valoare experimentală	$teor$	— valoare teoretică, calculată
E	— etilenă	tot	— valoare totală
i	— reacție de inițiere sau grad de polimerizare	tri	— reacția de transfer intramoleculară
k	— ordinul momentului statistic	trm	— reacția de transfer la monomer
M	— monomer	trx	— reacția de transfer la regulatorul de lanț
n	— masa moleculară, numerică	v	— masa moleculară gravimetrică
o	— condiții inițiale	Δ	— increment de polimer nou format
p	— reacție de propagare	*	— stare staționară
Ri	— reacția parțială de ordinul i	I	— mărime adimensională
tc	— reacția de terminare prin combinare		

Numărul extrem de mare al lucrărilor cu caracter teoretic și aplicativ dedicate substanțelor macromoleculare se explică prin progresele extraordinare realizate în domeniul tehnologiei și prelucrării polimerilor industriali. În timp ce procesele de prelucrare sînt similare la majoritatea acestor produse, tehnologiile de fabricație diferă atît de mult, chiar și principial, încît ele nici nu pot fi înglobate toate într-un tip general de tehnologie a polimerizării.

Practic, astăzi se obțin polimeri prin toate tipurile fundamentale de procese (continue, discontinue, semicontinue), în toate tipurile principale de reactoare (cu agitare, tubulare, cu recirculare, pe paturi fixe și fluidizate), în toate stările de agregare (gaz, suspensie, emulsie, cvasilichid, topitură), într-un domeniu extrem de variat de temperaturi și presiuni și în prezența unui număr impresionant de catalizatori, promotori, agenți activanți, aditivi, solvenți, emulgatori și modificatori de lanț.

Astăzi se poate vorbi de o tehnologie complexă a polimerizărilor discontinue la presiuni mici, de o tehnologie proprie polimerizărilor la presiune înaltă, de o tehnologie cu totul diferită a polimerizărilor anionice la presiuni joase cu catalizatori organometalici superactivi și altele. Desigur că și în cazul acestor tehnologii se ridică probleme de studiu cinetic și termodinamic, deci de modelare, probleme de proiectare tehnologică, de optimizare economică și calitativă și în final, probleme de reglare optimală.

În cazul proceselor discontinue, lente, în condiții moderate de temperatură și presiune, predomină ca importanță, problemele de reglare secvențională și de optimizare economică sub aspectul utilizării maxime a capacităților disponibile și implicit, ale reducerii timpilor de reacție. Cunoașterea modelelor cinetice ale proceselor permite utilizarea unor tehnici de reglare superioare algoritmilor convenționali.

În aceste aplicații, în special calculatoarele electronice de proces au fost implementate cu succes, motiv din care ele vor fi descrise mai tîrziu, în capitolul dedicat acestora.

În anumite cazuri, cum ar fi cel al polimerilor cu lanțuri relativ scurte și cu distribuții relativ înguste, problemele de cinetică și termodinamică nu au ridicat aspecte nerezolvabile, iar calculatoarele au fost utilizate mai ales în

studii de simulare. În schimb, în cazul polimerizărilor cu lanțuri radicalice, calculul extrem de complex al distribuției maselor moleculare, în principiu, nu a fost posibil, decît cu calculatoarele electronice. Spre deosebire de procesele de polimerizare relativ lente, care au loc în condiții relativ moderate de presiune și temperatură, în cazul polimerizării radicalice la presiuni înalte a etilenei, de pildă, nici n-au putut fi efectuate lucrări experimentale în condiții identice sau similare cu cele din reactoarele industriale de mare productivitate.

Astfel, calculatoarele electronice au avut o contribuție esențială la stabilirea unor mecanisme ale reațiilor parțiale, la estimarea constantelor de viteză și la corelările proprietăților polimerilor finali.

Se poate afirma cu siguranță, că cel mai important aport al calculatoarelor electronice a fost acela adus în domeniul polimerizării etilenei la presiuni înalte, deoarece aici ele erau într-adevăr indispensabile.

La începuturile tehnologiilor de polimerizare, în special la cea la presiuni înalte, principala problemă de rezolvat a fost cea cantitativă.

Rezolvarea bilanțurilor globale de monomer și al bilanțurilor termice era posibilă și fără calculatoare electronice, iar rețetele pentru obținerea unor sorturi de polimeri cu anumite proprietăți impuse, au fost stabilite experimental, pe instalația industrială.

În ultimii ani însă, au apărut două aspecte principale care reclamă posibilitățile calculatoarelor electronice: calitatea produselor și eficiența economică a instalațiilor.

Domeniile variate și specifice de utilizare ale polimerilor impun limitarea tot mai strictă a domeniilor de variație admise ale unor proprietăți fizice, chimice, mecanice, optice, electrice și reologice ale sorturilor comerciale, ceea ce necesită cunoașterea mult mai detailată, cantitativă a influenței parametrilor de reacție asupra structurii polimerilor și a acesteia asupra proprietăților de prelucrare și utilizare, în scopul reglării optimale a procesului.

Al doilea aspect menționat anterior, a apărut odată cu realizarea unor capacități mari de producție, care implică consumuri energetice și de utilități considerabile. De aici a apărut necesitatea de a determina dimensiunile optime ale noilor instalații, precum și rezervele de capacitate și posibilitățile de extindere ale instalațiilor existente.

Toate acestea au necesitat eforturi considerabile de analiză și modelare și tehnici avansate de simulare și optimizare.

Domeniile principale ale aplicațiilor calculatoarelor electronice în chimia polimerilor, care vor fi exemplificate aici sînt:

— studiul reacțiilor de polimerizare;
— studiul structurii și al proprietăților polimerilor.

Alte aplicații legate de proiectarea reactoarelor de polimerizare, de optimizarea lor, de reglări numerice în timp real și de tehnologia de prelucrare a polimerilor vor fi descrise în capitolele speciale.

2.2.3.1. Studiul reacțiilor de polimerizare

Gradul de profunzime al analizelor cinetice ale reacțiilor de polimerizare și implicit, complexitatea formulării ecuațiilor cinetice formale depinde de scopul final urmărit.

Dificultăţile în rezolvarea sistemelor de ecuaţii cresc pe măsură ce modelul urmăreşte să ofere informaţii mai exacte şi mai complete despre procesul de polimerizare. Astfel, în cazul studiilor efectelor parametrilor de reacţie asupra conversiei sau asupra gradului mediu de polimerizare în cazul reacţiilor relativ simple, nu apar probleme deosebit de dificile, în schimb rezolvarea unor modele complete ale polimerizărilor, prin care se urmăreşte efectul tuturor condiţiilor de reacţie asupra structurii polimerilor, ridică dificultăţi importante.

Desigur că este foarte importantă precizarea conţinutului noţiunilor de „reacţii simple şi complexe", şi „modele simplificate şi complete". În cazul polimerizărilor se poate clasifica drept „simplă", o reacţie care are loc în condiţii moderate de presiune şi temperatură şi la care alte reacţii parţiale, în afară de iniţiere, propagare şi întrerupere, nu au importanţă pentru structura produsului.

Modelele simplificate nu conţin constante de viteză corectate în funcţie de efectul presiunii asupra vitezelor de activare, iar pentru reacţii complexe, în aceste modele se pot neglija unele reacţii parţiale, dacă se justifică cinetic sau matematic (statistic) absenţa lor.

Modelele complete ale reacţiilor complexe ţin cont de toate reacţiile parţiale şi uneori chiar şi de efectele unor factori secundari, cum ar fi vîscozitatea (în cazul polimerizărilor etilenei la presiune înaltă).

Mai mult decît atît, modelele pot fi extinse şi mai mult, ele ţinînd cont de agitarea imperfectă a amestecului de reacţie care influenţează atît calitatea polimerului, cît şi eficienţa promotorilor peroxidici.

Importanţa calculatoarelor electronice în studiul fenomenelor care au loc în cursul proceselor de polimerizare este şi mai însemnată atunci cînd modelele cinetice formale se rezolvă prin metode specifice statisticii matematice, cînd formarea elementelor de structură ale polimerilor se simulează prin tehnici probabilistice, sau atunci cînd vitezele globale aparente, constantele cinetice, elementele structurale ale lanţurilor polimere sau chiar proprietăţile finale ale produselor sînt estimate din date experimentale, prin tehnici de corelaţie statistică.

În continuare vor fi menţionate cîteva din cele mai semnificative exemple privind formularea problemelor legate de cinetica polimerizării şi modul lor de abordare pe calculatoare electronice.

Unul din procesele industriale de polimerizare cele mai des utilizate, cu mecanismele de reacţie bine cunoscute este polimerizarea de adiţie, radicalică, avînd loc în fază lichidă (în solvent) în reactoare continue cu agitare. Este vorba de exemplu, de polimerizarea stirenului în benzen.

Un model cinetic simplificat, care nu ţine seama de reacţiile de ramificare, de transferul cu solvent sau de efectul vîscozităţii amestecului de reacţie la conversii mari, permite în schimb evaluarea cantitativă a efectelor modificării temperaturii de reacţie, a concentraţiei monomerului şi a promotorului precum şi a debitului de alimentare asupra conversiei şi a gradului mediu numeric de polimerizare. De aici, evident se poate deduce calitativ şi variaţia distribuţiei maselor moleculare, care creşte cu gradul mediu numeric de polimerizare [1].

Schema cinetică adoptată în acest caz este următoarea (notațiile se găsesc în lista de simboluri de la pag. 60):

$$K \xrightarrow{k_d} 2R^{\bullet} \qquad r_d = 2\varphi k_d[K]$$

$$M + R^{\bullet} \xrightarrow{k_i} P_1^{\bullet} \qquad r_i = k_i[R^{\bullet}][M]$$

$$\vdots$$

$$M + P_i^{\bullet} \xrightarrow{k_p} P_{i+1}^{\bullet} \qquad r_p = k_p[P_i^{\bullet}][M]$$

$$P_i^{\bullet} + P_j^{\bullet} \xrightarrow{k_{tc}} P_{i+j} \qquad r_{tc} = k_t[P_i^{\bullet}][P_j^{\bullet}]$$

Pe baza ipotezelor de cvasistaționaritate și considerînd egale vitezele tuturor reacțiilor de adiție dintre monomer și radical, dacă se ține cont de faptul că reacția de inițiere a lanțurilor este mult mai rapidă decît descompunerea promotorului, viteza totală de reacție poate fi exprimată sub forma:

$$r_{tot} = -\frac{d[M]}{dt} = k_p\left(\frac{2\varphi k_d}{k_{tc}}[K]\right)^{1/2}[M],$$

iar gradul mediu numeric de polimerizare este:

$$\overline{P}_n = \frac{r_p}{r_{tc}} = \frac{k_p[M]}{(2\varphi k_d k_{tc}[K])^{1/2}}.$$

Pentru un reactor continuu cu agitare perfectă se obțin:

— bilanțul termic (luînd în considerare doar efectul exoterm al reacției de propagare):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{A}{V}(T_0 - T) + \frac{(-\Delta H_p)}{\rho \cdot c_p} r_p,$$

— bilanțul de promotor:

$$\frac{d[K]}{dt} = \frac{A}{V}([K]_0 - [K]) - k_d^{\infty}\exp(-E_d/RT)[K],$$

— bilanțul de monomer:

$$\frac{d[M]}{dt} = \frac{A}{V}([M]_0 - [M]) - r_p.$$

Expresia completă a lui $\overline{P}_n$ devine:

$$\overline{P}_n = \frac{k_p^{\infty}[M]}{(2\varphi k^{\infty} k_a^{\infty}[K])^{1/2}} \exp\left(-\frac{2E_p + E_d - E_{tc}}{2RT}\right).$$

Un punct de funcționare staționar poate fi descris prin anularea derivatelor Pentru a descrie variațiile sistemului în jurul punctului staționar cu mai

puțini parametrii se introduc constante adimensionale pentru raporturile variabilelor la două stări considerate staționare:

$$\frac{T_0^*}{T^*} = 1 - \frac{[M^*](-\Delta H_p)}{T^* \rho c_p}\left(\frac{[M^*]_0}{[M^*]} - 1\right);$$

$$\frac{[M^*]_0}{[M^*]} = 1 + \frac{Vk_p^\infty}{A^*}\left(\frac{2\varphi k_d^\infty [K^*]}{k_{tc}^\infty}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{2E_p + E_d - E_{tc}}{2RT^*}\right);$$

$$\frac{[K^*]_0}{[K^*]} = 1 + \frac{Vk_d^\infty}{A^*} \exp(-E_d/RT^*).$$

Dacă variabilele adimensionale sînt:

$$T' = \frac{T - T^*}{T^*};\quad [M]' = \frac{[M] - [M^*]}{[M^*]};\quad [K]' = \frac{[K] - [K^*]}{[K^*]};$$

și similar pentru:

$$T_0';\ [M]_0';\ [K]_0';\ F';\ \bar{P}_n',$$

și dacă timpul adimensional se notează: $t' = F^* \cdot \tau / V$,
atunci se obțin patru ecuații diferențiale adimensionale:

$$\frac{dT'}{dt'} = \left[(T_0' + 1)\frac{T_0^*}{T^*} - (T' + 1)\right](F' + 1) + \left[1 - \frac{T_0^*}{T^*}\right]([K'] + 1)^{1/2}([M]' + 1) \cdot$$

$$\cdot \exp\left(\frac{2E_p + E_d - E_{tc}}{2RT^*} \cdot \frac{T'}{1 + T'}\right);$$

$$\frac{d[M]'}{dt'} = \left[([M]_0' + 1)\frac{[M^*]_0}{[M^*]} - ([M]' + 1)\right](F' + 1) + \left[1 + \frac{[M^*]_0}{[M^*]}\right]([K]' + 1)^{1/2}([M]' +$$

$$+ 1) \cdot \exp\left(\frac{2E_p + E_d - E_{tc}}{2RT^*} \cdot \frac{T'}{1 + T'}\right);$$

$$\frac{d[K]'}{dt} = \left[([K]_0' + 1)\frac{[K^*]_0}{[K^*]} - ([K]' + 1)\right](F' + 1) +$$

$$+ \left[1 - \frac{[K^*]_0}{[K^*]}\right]([K]' + 1) \cdot \exp\left(\frac{E_d}{RT^*} \cdot \frac{T'}{1 + T'}\right);$$

$$\bar{P}_n' = \frac{([M]' + 1)}{([K]' + 1)^{1/2}} \exp\left[\frac{2E_p - E_d - E_{tc}}{2RT^*} \cdot \frac{T'}{1 + T'}\right] - 1.$$

Pentru valori diferite ale constantelor adimensionale se pot simula efectele variabilelor de intrare asupra performanțelor procesului pentru diferite valori ale energiilor de activare și ale factorilor de amplitudine ale constantelor de viteză, corespunzînd la diferiți monomeri și promotori. Integrările numerice Runge—Kutta și întregul set de simulare în buclă se pot face evident doar pe un calculator electronic.

Așa cum se afirmă și de către autorii acestei aplicații, din curbele de răspuns ale simulărilor se pot trage concluzii importante privind reglarea temperaturilor de intrare și de reacție, cu importante urmări economice.

Trebuie remarcat că acest tip de model care nu urmărește calculul distribuției maselor moleculare, are o importanță deosebită în proiectarea reactoarelor și al buclelor de reglare predictivă cu calculatoare de proces.

Atunci cînd nu se urmărește studiul răspunsurilor dinamice ale reactorului în stare nestaționară, ci se ia în considerare un regim staționar, derivatele se anulează:

$$\frac{d[M]}{dt}=0;\quad \frac{d[K]}{dt}=0;\quad \frac{dT}{dt}=0,$$

iar din ecuația de continuitate: $d(\rho V)/dt=0$.

Pentru acest regim de reacție s-au formulat ecuațiile de bilanț pentru polimerizarea etilenei la presiune înaltă cu oxigen ca inițiator [2].

Expresia vitezei totale de reacție pentru acest caz fiind:

$$r_{tot}=k_{tot}^{\infty}\exp\left[-\left(\frac{E_{tot}}{RT}+\frac{\Delta v_{tot}^{*}(p-p_0)}{RT}\right)\right][M]^{3/2}[0]^{1/2},$$

bilanțurile pot fi formulate în modul următor:

$$\frac{1}{\tau}([M]_0-[M])=k_{tot}[M]^{3/2}[0]^{1/2};$$

$$\frac{1}{\tau}([0]_0-[0]=k_i[M][0];$$

$$\frac{M}{\rho}([M]_0-[M])=-\frac{(\overline{C}_p)_M}{\Delta H_{tot}}(T-T^{\circ})-\frac{K_t\cdot S_t(T-T_w)}{\cdot\rho\cdot A\cdot\Delta H_{tot}}.$$

În lucrarea amintită, căldura specifică a etilenei, entalpia polimerizării și greutățile specifice ale etilenei și ale polietilenei se consideră funcții de presiune și temperatură. Modelul urmărește calculul conversiei etilenei și al temperaturii de alimentare pentru o temperatură de reacție fixată la început.

Sistemul de ecuații fiind de tip transcedental, după substituția celei de a doua ecuații în prima, se aduce la forma unei ecuații de gradul patru, care se rezolvă printr-o iterație Newton, independent de bilanțul termic.

Situația se complică și mai mult atunci cînd polimerizarea are loc în reactoare multizonale cu injecții multiple de etilenă și de promotori diverși pe fiecare zonă.

Un astfel de model a fost propus la Laiber, Grigorescu și Săndulescu în anul 1975 [3]. Pentru simularea și optimizarea unui reactor multizonal industrial s-a pornit de la observația, că temperaturile de alimentare nu pot fi modificate, deoarece pe de o parte conversia cît mai mare impune o temperatură cît mai scăzută, iar pe de altă parte, temperatura este limitată de un nivel minim, sub care nu mai are loc descompunerea promotorilor peroxidici industriali la intrarea în zona respectivă a reactorului.

Modelul propus a urmărit în acest caz abordarea generală a reactorului multizonal, dar permite și simularea efectelor debitelor diferențiate de promo-

tori diferiți în zonele reactorului, asupra conversiilor și temperaturilor pe zone. Pentru cazul în care în zona j există o singură alimentare de monomer (E) și o singură injecție de promotori K_i pentru un reactor cu n zone, sistemul ecuațiilor de bilanț se compune din $\sum_{j=1}^{n}(2+j)$ ecuații algebrice simultane:

$$(g^0_{E_1}-g_{E_1})=k_{p_1}\sqrt{\frac{2\varphi_1(k_{d_1})_1(g_{K_1})_1}{k_{t_1}}}\,\bar{\rho}_1\tau_1 g_{E_1}$$

$$(g^0_{K_1}-g_{K_1}=(k_{d_1})\tau_1(g_{K_1})_1$$

$$(g^0_{E_1}-g_{E_1})=-\frac{c_{pE}}{\Delta H_{P_1}}(T_1-T_1^\circ)$$

$$(g^0_{E_2}-g_{E_2})=k_{p_2}\sqrt{\frac{2}{k_{t_2}}[\varphi_1(k_{d_2})_1(g_{K_2})_1+\varphi_2(k_{d_2})_2(g_{K_2})_2]}\,\bar{\rho}_2\tau_2 g_{E_2}$$

$$(g^0_{K_2})_1-(g_{K_2})_1=(k_{d_2})_1\tau_2(g_{K_2})_1$$

$$(g^0_{K_2})_2-(g_{K_2})_2=(k_{d_2})_2\,\tau_2(g_{K_2})_2$$

$$(g^0_{E_2}-g_{E_2})=-\frac{c_{pE_2}}{\Delta H_{P_2}}\left[(T_2-T_2^0)\frac{q_{E_2}}{G_2}+(T_2-T_1)\frac{q_{E_2}}{G_2}\right]$$

$$(g^0_{E_n}-g_{E_n})=$$

$$=k_{pn}\sqrt{\frac{2}{k_{tn}}[\varphi_1(k_{d_n})_1(g_{K_n})_1+\varphi_2(k_{d_n})_2(g_{K_n})_2+\varphi_n(k_{d_n})_n(g_{K_n})_n]}\cdot$$

$$\cdot\bar{\rho}_n\tau_n g_{En}$$

$$(g^0_{K_n})_1-(g_{K_n})_1=(k_{d_n})_1\tau_n(g_{K_n})_1$$

$$(g^0_{K_n})_2-(g_{K_n})_2=(k_{d_n})_2\tau_n(g_{K_n})_2$$

$$(g^0_{K_n})_n-(g_{K_n})_n=(k_{d_n})_n\tau_n(g_{K_n})_n$$

$$g^0_{E_n}-g_{E_n}=-\frac{c_{pE_n}}{\Delta H_{P_n}}\left[(T_n-T^0_n)\frac{q_{E_n}}{G_n}+(T_n-T_{n-1})\frac{q_{E_1}+q_{1E_2}+\ldots+q_{E_{n-1}}}{G_n}\right]$$

Necunoscutele fiind $g_{E_1}; g_{E_2}; \ldots g_{E_n}$, $(g_{K_1})_1$, $(g_{K_2})_2 \ldots (g_{Kn})_n$ și T_1, $T_2 \ldots T_n$, sistemul se rezolvă succesiv pentru fiecare zonă printr-o tehnică iterativă cu convergență rapidă.

Iterația presupune o temperatură T_j pentru zona j pentru care se calculează g_{Ej} din bilanțul termic $(g_{Ej})_{term}$. Cu T_j presupus și g_{Ej} calculat, se determină în continuare greutatea specifică $\bar{\rho}_j$ și toate datele cinetice și termodinamice. Cu aceste date se ajunge apoi la un alt g_{Ej} din bilanțul cinetic de materiale, $(g_{Ej})_{cin}$. T_j ales inițial se incrementează pînă cînd diferența $|(g_{Ej})_{term}-(g_{Ej})_{cin}|$ este mai mică decît o valoare h aleasă arbitrar în funcție de precizia dorită. Cu acest algoritm de calcul, un reactor cu trei zone s-a calculat în circa 30 de secunde pe un calculator IBM-1800.

Tehnicile numerice și calculatoarele digitale au permis descrierea și mai completă a reacțiilor de polimerizare prin posibilitatea calculului maselor moleculare, deși aplicabilitatea acestor calcule teoretice în scopul obținerii unor date concordante cu cele experimentale este încă discutabilă.

Un algoritm general pentru calculul polimerizării discontinue a fost prezentat de Franks [4], pe baza lucrărilor lui Zeman și Amundsen [5]. Întregul domeniu al maselor moleculare numerice P_n poate fi imaginat secționat în m domenii egale, masa moleculară medie numerică a fiecărei secțiuni fiind $\overline{p_n}$.

Pentru secțiunea n, concentrația totală gravimetrică a speciei este atunci $[P \cdot n]$, iar concentrația medie molară, $[P \cdot n]/P_n \cdot \Delta n$, unde Δn este numărul speciilor în domeniul respectiv.

Ținînd cont de schema cinetică simplificată a polimerizării cu promotori peroxidici, viteza de reacție a propagării, exprimată în concentrații molare, va fi:

$$r_p = k_p \cdot \frac{[M]}{M} \cdot \frac{[P_i^\bullet]}{P_i \cdot \Delta n}.$$

Însă, pentru concentrația la limita i sau j a unei secțiuni n se poate scrie

$$[P_i^\bullet] = \left(\frac{[P_{n-1}^\bullet]}{P_{n-1}} + \frac{[P_n^\bullet]}{P_n} \right) \cdot \frac{1}{2} + \frac{1}{\Delta n}.$$

Vitezele reacțiilor de propagare la limitele i, respectiv j ale secțiunii n devin:

$$r_{pi} = k_p \frac{[M]}{M} \cdot [P_i^\bullet]; \qquad r_{pi} = k_p \cdot \frac{[M^\bullet]}{M} \cdot [P_j^\bullet].$$

Întreruperea lanțurilor prin combinare decurge cu viteza:

$$r_{tc} = k_{tc} \frac{[P_n^\bullet]}{P_n} \sum_{n=1}^{m} [P_n^\bullet]/P_n.$$

Bilanțul total al speciei radicalice $P_n^\bullet$ poate fi scris deci sub forma:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau} \left(\frac{[P_n^\bullet]}{P_n} \right) = k_p \cdot \frac{[M]}{M} ([P_i^\bullet] - [P_j^\bullet]) - k_{tc} \cdot \frac{[P_n^\bullet]}{P_n} \sum_{n=1}^{m} \frac{[P_n^\bullet]}{P_n}.$$

Bilanțul polimerului P_n va fi:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau} \left(\frac{[P_n]}{P_n} \right) = k_{tc} \left(\sum \frac{[P_i^\bullet]}{P_i} \cdot \frac{[P_{n-1}^\bullet]}{P_{n-1}} \right).$$

Concentrația monomerului se calculează prin diferență:

$$[M] = [M]_0 - \left(\sum_{n=1}^{m} [P_n^\bullet] - \sum_{n=1}^{m} [P_n] \right) \cdot \Delta n.$$

Viteza formării radicalilor inițiatori este:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau} [R^\bullet] = 2\, k_d [K] - k_i [R^\bullet] \cdot [M];$$

iar bilanțul promotorului:

$$\frac{d}{d\tau}[K] = -k_d[K]$$

Prin utilizarea acestui algoritm de calcul, imensele sisteme diferențiale care descriu formarea polimerilor cu mase moleculare numerice de ordinul sutelor de mii, pot fi reduse la sisteme compuse din cîteva zeci de ecuații diferențiale, care se pot rezolva ușor prin simulare pe un calculator numeric, obținînd în final curbele integrale și diferențiale ale distribuțiilor maselor moleculare. Aceste tipuri de modele pot fi utile atunci cînd aceste distribuții reflectă într-adevăr semnificativ proprietățile polimerului, adică atunci cînd ramificațiile sau anumite grupe vinilice nu se formează în condițiile practice ale procesului, în urma reacțiilor de transfer, respectiv, de întrerupere, prin alte mecanisme. Este cazul de pildă, al polimerizărilor la presiuni joase, în solvenți. În cazul polimerizărilor la presiuni înalte aceste reacții parțiale desigur nu mai pot fi neglijate, dacă se dorește descrierea completă a procesului și atunci modelul se complică relativ mult.

Un algoritm similar a fost elaborat și pentru procese continue în reactoare în serie [6]. În acest caz, evident că sistemul de ecuații devine algebric. Autorii acestei metodologii, concepute special pentru a fi rezolvată pe calculatoare electronice numerice, calculează distribuții foarte exacte pentru absolut toate speciile de grade de polimerizare din întregul domeniu calculat cinetic, presupunînd constantele de viteză cunoscute. Polidispersia nu este caracterizată în aceste abordări prin distribuția maselor moleculare, ci prin cea a gradelor de polimerizare.

Pentru a ilustra efortul extraordinar de calcul necesar la un astfel de model, chiar simplificînd la maximum schema cinetică și expresia constantelor cinetice, se descrie în continuare algoritmul de calcul pentru trei reactoare cu agitare, în serie, care lucrează la debite egale și constante și la temperaturi stabilite în prealabil. Cea mai simplă schemă cinetică posibilă cuprinde doar o inițiere de ordinul I, propagări de ordinul II și o terminare prin dezactivarea polimerului activ de către o moleculă de monomer:

$$M \xrightarrow{k_i} P_1^{\bullet}$$

$$P_i^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} P_{i+1}^{\bullet}$$

$$P_i^{\bullet} + M \xrightarrow{k_t} P_{i+1}$$

Pentru reactorul m, bilanțul de polimer cu gradul de polimerizare n este:

$$\frac{1}{\tau_m}([P_n]_{m-1} - [P_n]_m) + k_t[P_{n-1}^{\bullet}]_m[M]_m = 0,$$

unde $n \geqslant 2$, iar bilanțul de polimer activ, cu același grad de polimerizare este:

$$\frac{1}{\tau_m}([P_n^{\bullet}]_{m-1} - [P_n^{\bullet}]_m) + [M]_m[k_p[P_{n-1}^{\bullet}]_m - (k_p + k_t)[P_n^{\bullet}]_m] = 0,$$

unde $n \geqslant 2$.

Pentru $n=1$, ecuațiile speciale de bilanț sînt:

$$\frac{1}{\tau_m}([M]_{m-1}-[M]_m)-[M]_m[k_i+\sum_{n=1}^{\infty}(k_p+k_t)[P_n^{\bullet}]_m]=0,$$

respectiv:

$$\frac{1}{\tau_m}([P_1^{\bullet}]_{m-1}-[P_1^{\bullet}]_m)+[M]_m[k_i-(k_p+k_t)[P_1^{\bullet}]_m]=0.$$

Din ultima ecuație se calculează:

$$[P_1^{\bullet}]_m=\frac{k_i+[P_1^{\bullet}]_{m-1}/\tau_m[M]_m}{\frac{1}{\tau_m^{\bullet}[M]_m}+k_p+k_t},$$

și apoi, din cea de-a doua ecuație se calculează $[P_2^{\bullet}]_m$.

Expresia generală a concentrației polimerului activ cu gradul de polimerizare n este următoarea:

$$[P_n^{\bullet}]_m=\frac{k_t}{k_p}\left(\frac{k_p}{\frac{1}{\tau_m[M]_m}+k_p+k_t}\right)^n+\frac{1}{[M]_m\cdot\tau_m\cdot k_p}\sum_{x=1}^{n}[P_x^{\bullet}]_{m-1}\cdot$$

$$\cdot\left(\frac{k_p}{\frac{1}{\tau_m^{\bullet}[M]_m}+k_p+k_t}\right)^{n-x+1}.$$

Aceste valori permit calculul concentrației polimerilor inactivi cu gradul de polimerizare n, $[P_n]_m$ din prima ecuație menționată anterior.

Ținînd cont de definițiile clasice, fracția de greutate a speciilor cu gradul de polimerizare n, W_n este:

$$W_n=\frac{n[P_n]}{\sum_1^{\infty}n[P_n]};$$

ungimea medie numerică a lanțului:

$$\bar{\nu}_n=\frac{\int_0^{\infty}n[P_n]\mathrm{d}n}{\int_0^{\infty}[P_n]\mathrm{d}n};$$

iar lungimea medie gravimetrică a lanțului:

$$\bar{\nu}_w=\frac{\int_0^{\infty}n^2[P_n]\mathrm{d}n}{\int_0^{\infty}n[P_n]\mathrm{d}n}.$$

Maximul curbei de distribuție diferențială se obține prin anularea derivatei parțiale $\partial W_n/\partial n$, valoarea n corespunzătoare fiind *gradul de polimerizare cel mai probabil*, n_p, pentru care se poate calcula și fracția de greutate corespunzătoare. Similar se calculează și celelalte mărimi cinetice ale lanțurilor polimere.

Egalarea derivatei $\partial W_n/\partial T$ cu zero permite calculul temperaturii optime la care se obține maximum de fracție de greutate de polimer cu gradul de polimerizare n.

Rezolvarea prin iterație a expresiei gradului cel mai probabil de polimerizare, n_p, pentru τ, permite determinarea de fapt a timpului de staționare optim, atunci cînd temperaturile sînt fixate de la început.

Dat fiind faptul că polimerii industriali ai etilenei au grade de polimerizare uneori de peste 10 000, calculatoarele devin singurul mijloc de rezolvare a unor astfel de sisteme.

Includerea în schemele cinetice ale unor reacții parțiale suplimentare, necesită în plus rezolvarea unor ecuații algebrice de grade superioare, iar alte mecanisme de inițiere duc la ecuații transcendente rezolvabile doar prin tehnici iterative.

Sistemele ecuațiilor cinetice formale pot fi însă și mai complicate decît cele amintite pînă aici.

În cazul polimerizării etilenei la presiune înaltă, cu utilizarea oxigenului drept inițiator de lanț, și în prezența unor regulatori de catenă, s-a considerat, că nici reacțiile de întrerupere prin disproporționare și nici cele de transfer a radicalilor la monomer și la regulatorul de lanț nu pot fi neglijate, schema cinetică prezentîndu-se în acest caz astfel [7]:

inițiere	$M + K \xrightarrow{k_i} P_1^{\bullet}$
propagare	$M + P_i^{\bullet} \xrightarrow{k_p} P_{i+1}^{\bullet}$
întrerupere-disproporționare	$P_j^{\bullet} + P_k^{\bullet} \xrightarrow{k_{td}} P_j + P_K$
întrerupere-combinare	$P_j^{\bullet} + P_k^{\bullet} \xrightarrow{k_{tc}} P_{j+K}$
transfer la monomer	$P_j^{\bullet} + M \xrightarrow{k_{trm}} P_j + P_1^{\bullet}$
transfer la regulator	$P_j^{\bullet} + X \xrightarrow{k_{trx}} P_j + P_1^{\bullet}$

Vitezele reacțiilor parțiale pentru această schemă cinetică devin atunci pentru cele cinci specii:

$$r_K = \frac{\mathrm{d}[K]}{\mathrm{d}t} = -k_i[M][K];$$

$$r_M = \frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = -k_i[M][K] - k_p \Sigma[P_j^{\bullet}][M] - k_{trm} \Sigma[P_j^{\bullet}][M];$$

$$r_x = \frac{\mathrm{d}[X]}{\mathrm{d}t} = -k_{trm} \Sigma [P_j^{\bullet}][X];$$

$$r_{P_j^\bullet} = \frac{d[P_j^\bullet]}{dt} = k_p[P_{j-1}^\bullet][M] - k_p[P_j^\bullet][M] - (k_{td} + k_t)[P_j^\bullet] \cdot \Sigma[P_j^\bullet] -$$

$$- k_{trm}[P_j^\bullet][M] - k_{trx}[P_j^\bullet][X];$$

$$r_{P_j} = \frac{d[P_j]}{dt} = k_{td}[P_j^\bullet]\Sigma[P_j^\bullet] + \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{n=1}^{j=1} [P_n^\bullet][P_{j-n}^\bullet] +$$

$$+ k_{trm}[P_j^\bullet][M] + k_{trx}[P_j^\bullet][X];$$

unde: $\Sigma[P_j^\bullet]$ este de fapt $\sum_{j=1}^{\infty}[P_i^\bullet]$ pentru un grad de polimerizare ipotetic infinit.

În conformitate cu teorema lui Bodenstein, concentrația totală a radicalilor la echilibru este:

$$\Sigma[P_j^\bullet] = \left(\frac{k_i[M][K]}{k_{bd} + k_{tc}}\right)^{1/2};$$

iar concentrația radicalilor cu grad de polimerizare j:

$$[P_j^\bullet] = \beta(1+\xi)^{-j}$$

unde:

$$\beta = \frac{k_i[M][K] + k_{trm}[M]\Sigma[P_j^\bullet] + k_{trx}[X]\Sigma[P_j^\bullet]}{k_p[M]};$$

$$\xi = \frac{(k_{td} + k_{tc})\Sigma[P_j^\bullet] + k_{trm}[M] + k_{trx}[X]}{k_p[M]}.$$

Cu aceasta, variația în timp a concentrației polimerilor cu gradul de polimerizare j devine:

$$\frac{d[P_j]}{dt} = \beta\left((k_{td}\Sigma[P_j^\bullet] + \frac{1}{2} k_{tc} \cdot \beta(j-1) + k_{trm}[M] + k_{trx}[X]\right)(1+\xi)^{-j}.$$

Toate ecuațiile de viteză se introduc în bilanțurile de masă și de energie ale reactorului.

Pentru reactorul tubular:

$$v_1 \frac{dg_i}{dx} = r_i^\bullet;$$

$$\rho \cdot c_p \cdot v_1 \frac{dT}{dx} = \rho \Sigma r_i^\bullet(-\Delta H_{Ri}) - K_t \cdot S_t \cdot (T - T_w);$$

și pentru reactorul autoclav cu amestecare:

$$\frac{1}{\tau}(g_i - g_i^\bullet) = r_i^\bullet;$$

$$\frac{\rho \cdot c_p}{\tau}(T - T^\circ) = \rho \Sigma r_i^\bullet(-\Delta H_{Ri}) - K_t \cdot S_t(T - T_w);$$

unde: r_i^* este viteza de reacție exprimată prin variația în timp a fracțiilor gravimetrice.

Se observă că pentru un grad de polimerizare presupus $j=10\,000$ se scriu $2\times(10\,000+3)=20\,006$ de ecuații.

Modelul reactorului tubular se poate rezolva printr-o integrare simultană incrementală a ecuațiilor diferențiale pe un calculator digital foarte mare sau printr-o simulare pe un calculator analogic, iar modelul reactorului cu amestecare prin iterații succesive tot pe un calculator electronic digital. Calculele permit determinarea distribuțiilor unor polimeri cu grade de polimerizare alese.

Așa cum se poate observa, bilanțul de impuls a fost neglijat și de obicei reactoarele tubulare se consideră în stare staționară, ceea ce duce la anularea derivatelor în funcție de timp, care ar apare la o formulare teoretică.

În cazul în care ramificațiile scurte nu pot fi neglijate, schema cinetică trebuie completată cu reacțiile:

transfer la polimer: $P_j^{\bullet}+P_K \xrightarrow{k_{trp}} P_j+P_k^{\bullet}$;

transfer intramolecular: $P_j^{\bullet} \xrightarrow{k_{tri}} P_j'^{\bullet}$;

care complică și mai mult modelul, care poate fi rezolvat în acest caz doar atunci cînd se cunosc fracțiile gravimetrice ale polimerilor de toate gradele de polimerizare sau prin utilizarea unor tehnici speciale de aproximare.

Aceste tehnici statistice au devenit aplicabile doar odată cu apariția calculatoarelor electronice de înalte performanțe. Sistemele de ecuații diferențiale de tipul celor menționate, practic nici nu pot fi rezolvate pe calculatoarele electronice cunoscute pînă în prezent.

De aici necesitatea de a reduce sistemul imens de ecuații diferențiale la unul mult mai simplu. În acest scop, s-a încercat să se descrie distribuția lanțurilor polimere, nu prin concentrațiile individuale P_1, $P_2 \ldots P_u$, ci prin mărimi statistice, cum ar fi media, dispersia și înclinarea [8].

Prima este o măsură a lungimii medii a catenelor, n, abaterea standard, S, este o măsură a abaterii de la gradul mediu de polimerizare, iar T este o măsură a asimetriei vîrfului curbei față de n. Relațiile dintre aceste mărimi și distribuție sînt următoarele:

$$n=\frac{\sum^{n} j[P_j]}{\sum^{n}[P_j]}; \qquad s^2=\frac{\sum^{n}(j-n)^2[P_j]}{\sum^{n}[P_j]}; \qquad T^3=\frac{\sum^{n}(j-n)^3[P_j]}{\sum^{n}[P_j]}.$$

Cu aceste mărimi, distribuția se poate descrie, într-o primă aproximație, cu ajutorul unei serii Gram-Charlier. Reducerea sistemului infinit de ecuații diferențiale se poate realiza, utilizînd metoda „funcțiilor generatoare". Sistemul de cîteva ecuații diferențiale astfel obținute nu poate fi însă rezolvată ca atare, ci are funcția unui sistem generator care furnizează ecuații diferențiale ordinare pentru momentele de putere ale distribuției, din care apoi se obțin n, S și T. Modelul acesta fiind destinat simulării unei polimerizări

discontinue, datele inițiale au fost concentrațiile speciilor reactante, temperatura de lucru și strategia de alimentare în timp, cu monomer, a reactorului, exprimată printr-o funcție de timp, $M(t)$. S-a urmărit obținerea unei distribuții anumite a polimerilor prin simularea efectului variației $M(t)$.

Simularea a fost realizată cu ajutorul unui calculator analogic, scara de timp fiind de 1:1 440. Ca un caz de excepție la această aplicație, constantele vitezelor de reacție s-au cunoscut din determinări de laborator anterioare care nu ridicau probleme deosebite din punctul de vedere al condițiilor de lucru.

Metoda generală de reducere a sistemelor „infinite" la sisteme operabile de ecuații diferențiale propusă de Dettmar, a fost aplicată în 1966 la polimerizarea etilenei la presiune înaltă, în reactoare tubulare, de către Gilles și Schuchmann [9].

Schema cinetică utilizată a cuprins reacțiile de inițiere, propagare, transfer la monomer și cele două reacții de întrerupere.

Lungimea catenei j este considerată drept variabilă statistică iar valorile $(g_{p_1}^{\bullet}/1) \ldots (g_{p_j}^{\bullet}/j)$, respectiv $(g_{p_1}^{\bullet}/1) \ldots (g_{p_j}/j)$ sînt frecvențele radicalilor, respectiv ale polimerilor, raportate la polimerul total. Probabilitățile cu care apar radicalii, respectiv polimerii cu gradul de polimerizare j, pot fi scrise:

$$w_{p^{\bullet}}(j) = \frac{\left(\frac{g_{p_j}^{\bullet}}{j}\right)}{\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{g_{p_\nu}^{\bullet}}{\nu}} \quad \text{și} \quad w_p(j) = \frac{\left(\frac{g_{p_i}}{j}\right)}{\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{g_{p_\nu}}{\nu}}.$$

Funcțiile generatoare F ale variabilei statistice j sînt:

$$F_{p^{\bullet}}(z) = \sum_{\nu=1}^{\infty} e^{\alpha\nu z} \cdot w_{p^{\bullet}}(\nu) \quad \text{și} \quad F_p(z) = \sum_{\nu=1}^{\infty} e^{\alpha\nu z} w_p(\nu).$$

În ecuațiile de bilanț g_{P_j}/j și g_{P_j}/j se înlocuiesc cu $w_{p^{\bullet}}(j)$ respectiv $w_p(j)$ și ele se înmulțesc cu $e^{\alpha\nu z}$, iar după însumare se obțin doar două ecuații cu variabila nouă z care nu are semnificație fizică.

Prin diferențierea funcțiilor generatoare $F(z)$ de k ori după αz, se obțin în final:

$$\frac{\partial^k F_{p^{\bullet}}(x, z, t)}{\partial(\alpha z)^k} = F_{p^{\bullet}}^{(k)}(x,z,t) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu^k \cdot e^{\alpha\nu z} \cdot w_{p^{\bullet}}(\nu)$$

respectiv:

$$F_P^{(k)}(x,z,t) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu^k \cdot e^{\alpha\nu z} \cdot w_P \quad (\nu).$$

Momentul statistic de zero de ordinul k este în general:

$$\mu_K = \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu^k \cdot w(\nu).$$

Funcţia de distribuţie este caracterizată în măsură suficientă de primele 5 momente de zero.

Funcţiile $w(j)$ se dezvoltă în serie cu ajutorul polinoamelor lui Laguerre. Considerînd:

$$\mu_K = \int_0^\infty j^k \cdot w(j) \cdot dj$$

se află coeficienţii dezvoltării în serie. Pe calculator, coeficienţii se află iterativ, urmărind convergenţa cea mai rapidă a dezvoltării în serie.

Bilanţurile vor fi acum de forma:

$$\frac{dg_M}{dx} = f(T,\ p,\ Sp \ldots)$$

$$\frac{dg_K}{dx} = f(T,\ p \ldots)$$

$$\frac{dS_{p\bullet}}{dx} = f(T,\ p, \ldots S^2_{p\bullet});$$

$$\frac{dS_p}{dx} = f(T;\ p; \ldots S_{p\bullet});$$

$$\frac{d\mu_{P_K^\bullet}}{dx} = f(\mu_{P_K^\bullet};\ S_p\cdot;\ T_{jp}); \quad k = 1,2 \ldots 5$$

$$\frac{d\mu_{P_K}}{dx} = f(S_{p\bullet};\ S_i;\ \mu_{P_K};\ \mu_{P_K^\bullet};\ T;\ p); \quad k = 1,2, \ldots 5$$

$$\frac{dT}{dx} = f(S_p;\ T;\ p;\ T_w);$$

$$\frac{dp}{dx} = f(v_i;);$$

$$T_p = f(T);$$

unde: $S_{p\bullet} = \sum_{\nu=1}^{\infty} g_{P^\bullet_\nu}/\nu$ şi $S_P = \sum_{\nu=1}^{\infty} g_{P_\nu}/\nu$,

Sistemul de ecuaţii algebrice şi diferenţiale poate fi astfel uşor rezolvat prin simulare pe un calculator electronic, ceea ce permite atît aproximarea constantelor cinetice reale prin compararea distribuţiilor calculate cu cele experimentale, cît şi stabilirea precisă a efectelor diferitelor profiluri de temperatură în lungul reactorului asupra gradului de polimerizare şi asupra distribuţiei lanţurilor polimere.

Metodele statistice de reducere a sistemelor „dublu infinite" de ecuaţii diferenţiale au fost aplicate şi în studiul dinamicii reactoarelor de polimerizare cu amestecare de tip autoclav [10].

Luînd în considerare aceleași reacții parțiale ca în modelul anterior, bilanțurile de materiale în regim dinamic devin:

$$\frac{dg_K}{dt} = \frac{1}{\tau}(g_K^\circ - g_K) - k_i\ g_K\ g_M;$$

$$\frac{dg_M}{dt} = \frac{1}{\tau}(g_M^\circ - g_M) - k_i g_K g_M - k_p g_M \sum_{j=1}^{\infty} g_{Pj}^{\cdot} - k_{trm} \cdot g_M \sum_{j=1}^{\infty} g_{Pj}^{\cdot};$$

$$\frac{d\left(\sum_{j=1}^{\infty} g_{Pj}^{\cdot}\right)}{dt} = -\frac{1}{\tau}\sum_{j=1}^{\infty} g_{Pj}^{\cdot} + k_i g_K g_M - 2(k_{id} + k_{tc}) \cdot \left(\sum_{j=1}^{\infty} g_{Pj}^{\cdot}\right)^2;$$

$$\frac{d\left(\sum_{j=1}^{\infty} g_{Pj}\right)}{dt} = -\frac{1}{\tau}\sum_{j=1}^{\infty} g_{Pj} + k_{trm} g_M \sum_{j=1}^{\infty} g_{Pj}^{\cdot} + (2k_{td} + k_{tc}) \cdot \left(\sum_{j=1}^{\infty} g_{Pj}^{\cdot}\right)^2;$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau}(T^\circ - T) - \frac{K_t \cdot S_t}{V \cdot c_p \cdot \rho}(T - T_{ic}) + \frac{1}{\rho \cdot c_p}(-\Delta H_p) k_p g_M \sum_{j=1}^{\infty} g_{Pj}^{\cdot};$$

unde s-au neglijat entalpiile de reacție ale reacțiilor de inițiere, transfer și întrerupere și unde s-au însumat vitezele de formare ale polimerilor, respectiv ale radicalilor cu gradul de polimerizare j.

Aceste ecuații nu oferă date despre distribuția gradului de polimerizare însă chiar și patru din ele permit analiza stabilității sistemului inițial de ecuații.

Prin rezolvarea ecuației staționare (anularea derivatelor în raport cu timpul) se obțin valorile punctelor singulare $(g_K)_s, (g_M)_s$, T_s și $\left(\sum_{j=1}^{\infty}(g_{Pj}^{\cdot})\right)_s$ care se înlocuiesc apoi în sistemul de ecuații diferențiale.

Distribuția gradelor de polimerizare poate fi calculată doar cînd sînt satisfăcute anumite condiții de stabilitate, însă rezolvarea sistemului compus din cîteva mii de ecuații diferențiale este deosebit de dificilă.

Din acest motiv s-au utilizat și în acest caz [11] metodele statistice amintite anterior. Cu ajutorul simulării ecuațiilor diferențiale pe un calculator electronic s-a făcut o analiză foarte detaliată a caracteristicilor seriilor Gram-Charlier și Edgeworth și s-a demonstrat eficiența mai mare a polinoamelor Laguerre la aproximarea curbelor de distribuție. În final sistemul redus s-a rezolvat printr-o tehnică de integrare numerică Runge-Kutta pe un calculator IBM-7090 Modelul dinamic format din cele patru ecuații diferențiale menționate, permite formularea funcțiilor de transfer și deci, proiectarea sistemelor de reglare ale reactoarelor de acest tip. Importanța modelului dinamic constă și din faptul că se pot calcula acele domenii ale parametrilor tehnologici în care, la o stabilitate monotonă a sistemului autonom, apare instabilitatea oscilatorie. Tratarea statistică permite calculul distribuției lanțurilor polimere chiar și în condiții nestaționare.

Desigur că acest model, ca și celelalte menționate anterior de altfel, oferă doar bazele teoretice ale modelării complete ale reacțiilor de polimerizare și

tehnicile de abordare matematică ale problemei și presupun constantele de viteză ale reacțiilor parțiale drept cunoscute, ceea ce însă nici pe departe nu este cazul pentru reactoarele industriale.

Modelele reacțiilor de polimerizare constituie în mod cert un capitol distinct în cinetica chimică, deoarece rezolvarea acestora nu este posibilă cu ajutorul mijloacelor manuale clasice de calcul, așa cum s-a arătat și pînă acum.

Dar, similar cu studiile cinetice ale reacțiilor mai simple, un al doilea mare domeniu al utilizării calculatoarelor electronice în cinetica polimerizării îl constituie estimarea experimentală a constantelor de viteză și discriminarea mecanismelor de reacție în scopul atingerii unor concordanțe cît mai bune ale modelelor cu datele experimentale.

Astfel, s-a efectuat un experiment 3^3 pentru studiul polimerizării etilenei inițiate cu oxigen la presiuni înalte într-un autoclav de laborator agitat prin balansare [12].

Mecanismul presupus a cuprins pe lîngă cele cinci reacții parțiale acceptate în modelele anterioare, și transferul de polimer, transferul intermolecular și depolimerizarea radicalică:

$$P_j^{\bullet} \xrightarrow{k_{dp}} P_i^{\bullet} + P_k^{\bullet}.$$

În regim staționar, bilanțul polimerului cu gradul de polimerizare j devine astfel:

$$\frac{1}{2}[P_j] = k_{trm}[M][P_j^{\bullet}] + k_{trp}([P_j^{\bullet}] \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] - [P_j] \sum_{i=1}^{\infty} [P_i^{\bullet}]) +$$

$$+ 2k_{td}[P_j^{\bullet}] \sum_{i=1}^{\infty} [P_i^{\bullet}] + k_{tc} \sum_{i=1}^{j-1} [P_i^{\bullet}][P_{j-i}^{\bullet}].$$

Suplimentar s-au formulat bilanțuri și pentru formarea grupelor metilice, vinilidenice și altele.

Programul de calcul al modelului a cuprins peste 5 000 de instrucțiuni și s-a utilizat metoda statistică indicată de Dettmar [8] și Gilles [11]. Estimarea constantelor de viteză din datele experimentale analitice a dus la o bună concordanță cu curbele arhenniene pentru toate cele opt reacții parțiale.

Prin analiză de regresie s-au corectat apoi toți parametrii modelului cu efectele presiunii și ale viscozității amestecului de reacție.

Autorii menționează abateri ale rezultatelor calculate, față de cele experimentale, de pînă la 20%, ceea ce era de așteptat la microreactorul experimental și subliniază că pentru fiecare caz practic în parte, este necesară ameliorarea parametrilor cinetici și corelarea proprietăților de rezistență pentru a ajunge la concordanța modelului cu procesul. Ca bază de plecare însă, parametrii cinetici estimați experimental în modul arătat, au fost utilizați și în modelarea polimerizării în reactoare tubulare.

Diferite corecții statistice ale constantelor de viteză s-au estimat și în cazul polimerizărilor în fază lichidă cu conversii finale mari pentru a include efectul viscozității amestecului de reacție și a solvenților asupra distribuției maselor moleculare în polimerul final.

Caracteristiceîn acest sens, au fost studiile cinetice privind polimerizarea stirenului [13], [14].

Vîscozitatea mediului de reacție mărește conversia și greutatea moleculară. În primul rînd ea influențează eficiența catalizatorului și constanta reacției de întrerupere a lanțurilor. Aceste efecte au fost corelate cu ajutorul tehnicilor statistice.

S-a ales un raport $(k_t/\varphi)/(k_t/\varphi)^\circ$, constant, în așa fel încît conversiile experimentale și cele calculate să concorde. Apoi s-a variat φ și k_t printr-o tehnică de explorare a optimului de tip Fibonacci pentru a apropia distribuția teoretică a maselor moleculare de cea experimentală. S-a minimizat funcția f:

$$f=[(\overline{M}_n)_{exp}-(\overline{M}_n)_{teor}]^2+[(\overline{M}_w)_{exp}-(\overline{M}_w)_{ter}]^2.$$

S-au obținut regresiile:

$$\lg(\varphi/\varphi^\circ)=0{,}022\cdot\lg(1+\mu)-0{,}0285\cdot\lg(1+\mu))^2;$$

$$\lg(k_t/k_t^\circ)=0{,}060\cdot\lg(1+\mu)-0{,}0934\cdot(\lg(1+\mu))^2.$$

Deși s-a lucrat cu vîscozități măsurate, ulterior și aceasta a fost corelată regresional cu factorii care o determină:

$$\lg\mu=-1{,}06-0{,}522\cdot\lg([S]+1)-8{,}34\cdot\lg(1-W)+0{,}56\cdot\lg\bar{\nu}_w$$

Influența temperaturii, a gradului mediu de polimerizare și a gradului de polimerizare mediu numeric, nu au fost semnificative.

Corecții similare au fost incluse apoi și în modelele teoretice ale reactoarelor în regim nestaționar, calculate prin integrări numerice simultane Runge-Kutta obținînd valori ale distribuției maselor moleculare foarte apropiate de cele experimentale.

În cazul polimerizărilor la presiuni joase care au loc în reactoare cu agitare, cum este cazul polimerizării stirenului, a clorurii de vinil sau a acetatului de vinil, ramificarea lanțurilor nu prezintă o importanță deosebită în comparație cu cea în cazul polimerizărilor la presiuni înalte. În schimb, și în aceste tehnologii este foarte importantă obținerea unor produse cît mai omogene, adică cu distribuții cît mai înguste, care vor avea proprietăți cu mult superioare polimerilor puternic polidispersi. S-a dovedit că acest lucru este realizabil printr-un aport cît mai constant de radicali liberi, menținut la rîndul lui printr-o relație temperatură-timp cît mai constantă. Dacă radicalii sînt generați de către n promotori prin descompuneri de ordinul întîi, viteza lor de formare este:

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt}=\sum_{i=1}^{n}2k_{d_i}^{\infty}\exp(-E_{d_i}RT)[K_i]^\circ\exp(-k_{d_i}^{\infty}\exp[(-E_{d_i}/RT)\cdot t])$$

și ea trebuie menținută constantă.

Calculul funcției pe domeniul cuprins între condițiile inițiale și temperatura maximă de restricție, se face printr-o adaptare a metodei lui Euler, pe un calculator electronic [15]. Algoritmul servește la controlul optimal prin calculator de proces, al reactoarelor de polimerizare de acest tip, avînd drept variabilă de ieșire, debitul de promotor necesar menținerii unei temperaturi programate la un moment dat.

Așa cum s-a mai arătat, în cazul polimerizărilor radicalice la presiuni înalte, reacțiile de transfer sînt favorizate de condițiile tehnologice, obținîndu-se polimeri ramificați, ale căror structură nu poate fi calculată cu ajutorul cunoștințelor teoretice de astăzi. În schimb, ele sînt uneori de importanță considerabilă, determinînd anumite proprietăți de utilizare și de prelucrare ale polimerilor. Din acest motiv există unii cercetători, care corelează cu ajutorul tehnicilor statistice, concentrația unor grupe caracteristice sau a unor ramificații, cu condițiile de reacție.

Astfel, Van der Molen [16] a prezentat ecuații de estimare ale grupelor vinilidenice și etilice în funcție de presiune, pentru o temperatură constantă:

$$\ln[M]\left(\frac{viniliden \cdot 10^2}{1\,000\ C}\right)=a+b\,\frac{p}{100};$$

$$\ln[M]\left(\frac{etil}{1\,000\ C}\right)=a+b\,\frac{p}{100};$$

din care s-a putut corela și numărul total al ramificațiilor.

$$\left(\frac{Tot.\ ramif.}{1\,000\ C}\right)=a+b\left(\frac{etil}{1\,000\ C}\right).$$

Trebuie însă menționat că astfel de corelații sînt valabile numai pentru experimentele dintr-ale căror rezultate au fost deduse. Totuși ele ajută în mare măsură la clasificarea unor probleme privind mecanismele reacțiilor parțiale care intervin în polimerizare. În instalații industriale, asigurarea condițiilor cerute de experimente factoriale este însă dificilă, dacă nu imposibilă, iar corelările de structură a lanțurilor sînt de asemenea greu de făcut, deoarece polimerul suferă transformări și se amestecă cu produs anterior sau ulterior momentului formării sale în reactor, pe traseul de la acesta, și pînă la punctul de prelevare al granulelor de polimer. Probleme nerezolvabile pe această cale apar în cazul reactoarelor multizonale.

În multe aplicații industriale s-a renunțat din această cauză la modelele teoretice, apelînd la ecuații statistice de regresie pentru estimarea vitezei globale de polimerizare, care oferă și ele informații importante privind de exemplu, ordinul reacției față de monomer, solvent și promotor, de unde apoi se trag concluzii valoroase cu privire la mecanismele de reacție.

Consumul de monomer poate fi echivalat prin căderea de presiune în reactor, rezultînd ecuații globale de viteză de tipul [17], [18]:

$$r_{tot}=k\cdot\exp(-E/RT)\cdot p^n\cdot[K]^m;$$

sau expresii de tipul [19]:

$$\ln\frac{[M]^\circ}{[M]}=k\cdot\exp(-E/RT)([K]^\circ)^m\cdot(1-\exp(-nk_d t))\cdot p^n.$$

Exponenții determinați prin corelare, permit în acest fel, stabilirea unor mecanisme de reacție cu cea mai mare probabilitate posibilă. O altă expresie globală propusă conține și termenul referitor la solventul promotorului [7]:

$$r_{tot}=k\cdot[M]\cdot[K]^{0{,}5}\cdot[S]^{-\alpha}$$

În general, pentru instalațiile industriale de polimerizare care urmează a fi optimizate sau conduse printr-un calculator de proces, conversiile pot fi calculate mult mai ușor și mai exact din bilanțurile termice, decît din cele cinetice. Pentru a putea calcula predictiv proprietățile care caracterizează calitatea polimerilor și în vederea formulării matematice ale ecuațiilor de restricții pentru un model complex de optimizare, este mult mai eficient de a corela anumite proprietăți, care s-au dovedit a fi semnificative pentru comportarea la prelucrare sau la uzura de orice fel, ale produsului comercial, direct cu parametrii procesului tehnologic respectiv. Astfel de corelări sînt posibile desigur doar pe baza unui mare număr de date experimentale și prin prelucrarea acestora pe un calculator electronic. Printre primele lucrări de acest gen s-au situat studiile unor specialiști români de la *Combinatul Petrochimic din Pitești*, în colaborare cu *Institutul de petrol și gaze Ploiești* [20], [21], [22], [23]. Lucrările s-au referit la o instalație de polietilenă de joasă densitate, iar datele au fost prelucrate pe un calculator de proces IBM-1800 în regim off-line.

S-a pornit de la faptul cunoscut, că majoritatea proprietăților polimerilor sînt determinate de distribuția maselor moleculare.

Testele statistice au demonstrat însă, că aceasta nu este corelabilă semnificativ cu indicele de curgere la topire, determinat în mod curent în instalație. Analizînd modelele de curgere teoretice propuse în literatură, s-a optat pentru necesitatea măsurării a doi indici de curgere la topire, determinați la tensiuni diferite de forfecare. Acest „raport nenewtonian" a putut fi corelat apoi semnificativ, atît direct cu principalele proprietăți de rezistență pe placă, cît și direct cu parametrii tehnologici determinanți ai reactorului autoclav multizonal.

S-au elaborat de pildă, relații de calcul de tipul:

$$ICT_2 = a + b_1 \cdot T_1 + b_2 \cdot T_2 + b_3 \cdot (T_1)^2 + b_4 \cdot (T_2)^2;$$

$$RU = f(T_2,\ T_3,\ Ta_1,\ Ta_2,\ Ta_3).$$

Corelațiile nemijlocite de acest tip s-au dovedit deosebit de utile pentru optimizarea rețetelor de fabricație cu atît mai mult, cu cît, deși „empirice" ca formă, ele au fost analitice în ceea ce privește conținutul, deoarece corelarea pe de o parte a proprietăților cu masele moleculare și distribuția lor, iar pe de altă parte, ale acestora din urmă, cu parametrii de reacție, au demonstrat bazele reale și explicațiile teoretice, ale corelațiilor directe parametrii-proprietăți.

S-a stabilit de pildă, următoarele regresii cu nivele înalte de încredere (peste 95%) pentru polietilena studiată:

$$RU = a_0 + a_1 M_w \cdot \left(\frac{M_w}{M_n}\right) + a_2 \cdot M_w + a_3 \cdot \left(\frac{M_w}{M_n}\right);$$

$$\frac{ICT_{10}}{ICT_2} = b_0 + b_1 \cdot \left(\frac{M_w}{M_n}\right) + b_2 \cdot \left(\frac{M_w}{M_n}\right)^2 + b_3 (M_w)^2 + b_4 M_n \left(\frac{M_w}{M_n}\right) + b_5 M_w \cdot \left(\frac{M_w}{M_n}\right);$$

$$\frac{M_w}{M_n} = C_0 + C_1 T_1 (1 + C_2 T_1) + C_3 T_3 (1 + C_4 T_3) + C_5 \cdot p (1 + C_5 p).$$

Distribuția maselor moleculare a constituit o problemă frecvent și diferit abordată în diverse lucrări, însă odată cu posibilitățile vaste oferite de calculatoarele electronice însăși principiile de abordare au fost diversificate. Deosebit de interesantă a fost simularea dinamicii variației distribuției maselor moleculare în polimerizarea radicalică, utilizînd un concept de amestecare continuă [24]. Se pornește de la ideea, că aceste variații sînt produse prin amestecarea continuă a unor increment de polimer nou, format prin reacție, la polimerul existent, și prin amestecarea masei de reacție prin difuzie și convecție.

Prin polimerizare, o parte din fracția gravimetrică a monomerului, Δg_M trece în polimer, al cărui increment este caracterizat prin $\bar{\nu}_n^{\Delta}$; $\bar{\nu}_w^{\Delta}$ și W_n^{Δ}. Aplicînd formulele simple de amestecare, caracteristicile polimerului total format prin aceasta adiție, vor putea fi calculate astfel:

$$\bar{\nu}_n + \Delta\bar{\nu}_n = \frac{(1-g_M)+(-\Delta g_M)}{(1-g_M)/\bar{\nu}_n - \Delta g_M/\bar{\nu}_n^{\Delta}};$$

$$\bar{\nu}_w + \Delta\bar{\nu}_w = \frac{(1-g_M)\bar{\nu}_w + (-\Delta g_M)\bar{\nu}_w^{\Delta}}{1-g_M-\Delta g_M};$$

$$W_n + \Delta W_n = \frac{(1-g_M)W_n + (-\Delta g_M)W_n^{\Delta}}{1-g_M-\Delta g_M};$$

de unde:

$$\frac{d\bar{\nu}_n}{dg_M} = \lim_{\Delta g_M \to 0} \Delta\bar{\nu}_n/\Delta g_M = \bar{\nu}_n(\bar{\nu}_n/\bar{\nu}_n^{\Delta} - 1)/(1-g_M);$$

$$\frac{d\bar{\nu}_w}{dg_M} = (\bar{\nu}_w - \bar{\nu}_w^{\Delta})/(1-g_M);$$

$$\frac{dW_n}{dg_M} = (W_n - W_n^{\Delta})/(1-g_M).$$

Momentul de ordinul k al distribuției maselor moleculare poate fi definit:

$$\mu_K = \sum_{n=2}^{\infty} n^k [P_K].$$

Prin definiție:

$$\bar{\nu}_n = \mu_1/\mu_0; \qquad \bar{\nu}_w = \mu_2/\mu_1; \qquad W_n = [P_n]/\mu_1.$$

Prin derivarea expresiei $\bar{\nu}_n$ se obține ecuația:

$$\frac{d\bar{\nu}_n}{dg_M} = \bar{\nu}_n \left[\bar{\nu}_n \frac{d\mu_0/dg_M}{d\mu_1/dg_M} - 1 \right]/(1-g_M),$$

care se egalează cu expresia menționată anterior, obținînd:

$$\bar{\nu}_n^{\Delta} = \left(\frac{d\mu_1}{dg_M}\right) \Big/ \left(\frac{d\mu_0}{dg_M}\right);$$

și similar:

$$\bar{\nu}_w^{\Delta} = \left(\frac{d\mu_2}{dg_M}\right) \Big/ \left(\frac{d\mu_1}{dg_M}\right);$$

$$W_n^{\Delta} = n(d[P_n]/dg_M)/(d\mu_1/dg_M).$$

Aceste mărimi pot fi calculate deci din constantele de viteză cunoscute, pentru un mecanism cunoscut de reacție. Dacă abordarea aceasta a cineticii nu aduce avantaje față de abordarea teoretică clasică, ea poate fi în schimb utilizată și atunci cînd nu se cunosc constantele cinetice, ci doar expresii statistice corelate ale caracteristicilor formării structurilor polimere, cum ar fi de exemplu:

$$\bar{\nu}_w^{\Delta} = A \cdot \exp\,(C/T);$$

$$\bar{\nu}_n^{\Delta} = \bar{\nu}_w^{\Delta}/2;$$

$$W_n^{\Delta} = (1-\theta)^2 \cdot \theta^{n-1} \cdot n$$

unde: θ este probabilitatea propagării:

A și C constante. Corelațiile au fost găsite pentru polimerizarea în bloc a stirenului între 100—200°C.

Modelul de amestecare poate fi completat cu efectul difuziei și a convecției în reactor, cît și cu efectul amestecării finale a produsului finit.

Metodele de calcul derivate din teoria probabilității și-au găsit în mod natural o aplicație eficientă pentru calculul formării structurilor polimere, deoarece însăși procesul de polimerizare poate fi considerat un fenomen probabilistic.

Polimerii ramificați rezultați prin mecanisme radicalice, pot fi descriși prin funcții de distribuție $F_{r,b}$, fracția moleculelor din sistem, cu r unități care se repetă și b puncte de ramificare, unde $1 \leqslant r < \alpha$ și $0 \leqslant b < \alpha$.

Prin astfel de formulări, efectele ramificațiilor asupra distribuțiilor de tip Poisson ale maselor moleculare au putut fi simulate cu succes pe calculatoare numerice [25].

Utilizarea metodelor și tehnicilor statistice nu a luat deocamdată proporții largi, tocmai din cauza dificultăților legate de înțelegerea bazelor teoretice ale statisticii matematice și ale teoriei probabilităților de către chimiști. Din colaborarea dintre aceștia și matematicieni au rezultat însă abordări de-a dreptul spectaculoase ale celor mai complexe probleme de cinetică chimică.

Un exemplu semnificativ în acest sens, îl constituie utilizarea tehnicii Monte Carlo, de simulare a reacțiilor chimice complexe. Aceasta este de fapt o tehnică de simulare prin numere aleatoare, care permite rezolvarea unui model stohastic al unei reacții chimice complexe, la care mecanismele reacțiilor parțiale nu sînt fixate, ci se modifică de la o încercare la alta. Simularea permite găsirea rapidă, convergentă ale acelorași soluții, care se obțin și din legile acțiunii maselor. Tehnica simulării se utilizează în special acolo unde

rezolvarea analitică a sistemelor diferențiale este deosebit de dificilă, ea completînd cu succes, împreună cu tehnicile de simulare analogică și de integrare numerică, mijloacele de rezolvare ale ecuațiilor cinetice.

Astăzi „experimentarea pe calculator" tinde tot mai mult, cel puțin să egalizeze, ca arie de extindere „experimentarea de laborator", avantajele ei fiind evidente.

Ideea de bază a simulării Monte Carlo este urmărirea unor reguli de prelevare într-o anumită succesiune, care să permită reproducerea mecanismului de reacție. Rezolvarea se realizează prin selectarea aleatorie, una cîte una, a unei unități corespunzătoare concentrației moleculare dintr-o probă de mărime stabilită și luarea unei decizii, dacă molecula reacționează sau nu, și cum reacționează ea. Desigur că decizia depinde de constantele de viteză.

Tehnica de simulare Monte Carlo a fost aplicată de pildă, la determinarea structurilor moleculelor ramificate ale polietilenei de joasă densitate [26]. Modelul propune doar calculul masei moleculare medii numerice, M_n, al tipurilor, concentrațiilor și distribuțiilor ramificațiilor scurte și al concentrației grupelor viniliden. Ramificațiile scurte se formează, în lipsa întreruperilor radical-radical, prin transfer intramolecular (mecanism Roedel) și prin scindare β a radicalilor terțiari, din care rezultă întotdeauna și o moleculă inactivă conținînd o grupă viniliden. Dacă simbolic, constantele de viteză pentru cinci reacții, semnificative pentru structura studiată, se notează cu k_1, k_2 . . . k_5, se pot defini cinci probabilități, w_1, w_2, w_3, w_4, w_5, în funcție de constanta reacției de propagare k_p, și de concentrația monomerului $[M]$:

$$w_1 = k_1/(k_1 + k_p[M]);$$
$$w_2 = k_2/(k_2 + k_p[M]);$$
$$\cdot$$
$$\cdot$$
$$\cdot$$
$$w_5 = k_5/(k_5 + k_p[M]).$$

Mai mult decît atît, se pot scrie și probabilitățile pentru toate reacțiile în lanț posibile de la un radical polimer neramificat.

Explicitînd valorile k, în funcție de temperatura și presiunea de reacție, se poate simula efectul acestora asupra structurii polietilenei ramificate.

Simularea constă în atribuirea unui grup de numere întregi tuturor segmentelor liniare posibile și tuturor structurilor ramificate posibile. Utilizînd un generator de numere aleatorii, se selectează apoi numere întregi. Primul corespunde la un segment liniar, iar următorul la o ramificație. Se continuă pînă la o structură ramificată terminală. Molecula simulată este tipărită prin intermediul unor coduri pentru grupe etil, butil și viniliden terminal. Rezultatele au dus la concordanțe acceptabile cu elementele structurale determinate analitic (spectroscopie *IR*).

2.2.3.2. Studiul structurii și al proprietăților polimerilor

Deși modelele teoretice ale polimerizărilor de cele mai diferite tipuri pot descrie sau simula pînă în detalii structurale semnificative, moleculele cu un grad de polimerizare de ordinul a cîtorva mii de unități monomere, cal-

culul predictiv al structurii şi al proprietăţilor polimerilor, pe cale teoretică încă nu este realizabil practic. Indiferent de natura deterministă sau stohastică a modelelor, ele presupun cunoaşterea constantelor cinetice şi a energiilor de activare pentru toate reacţiile parţiale care duc la formarea unor ramificaţii sau grupe caracteristice. Desigur că prin mijloacele şi cu cunoştinţele actuale, aceste elemente nu sînt determinabile.

Cu atît mai puţin se pot imagina relaţii teoretice dintre structură şi proprietăţile reologice, mecanice, electrice, optice sau chimice ale polimerilor. Ca un fapt important, trebuie menţionat şi faptul, că tehnicile analitice actuale, utilizate în determinarea unor caracteristici structurale ale macromoleculelor, necesită încă perfecţionări considerabile.

Ca în toate domeniile unde interpretarea unor rezultate experimentale este dificilă şi unde, fiind necesare foarte multe experimente, cercetarea consumă mult timp şi mari eforturi umane şi materiale şi în domeniul studiului structurii şi al proprietăţilor polimerilor, calculatoarele electronice şi tehnicile statistice şi-au găsit o aplicaţie utilă.

Prelucrarea electronică a datelor în acest domeniu de cercetare, cu caracter evident aplicativ, are în principal două finalităţi. În primul rînd, datele experimentale obţinute în urma unor experimente raţional programate, permit corelări statistic semnificative prin eliminarea, cu ajutorul analizei dispersionale, a factorilor cu influenţă improbabilă asupra variabilei studiate, iar prin analiza acestor corelări se pot definitiva şi modelele cantitative ale sistemelor studiate. În cel de-al doilea rînd, elaborarea unor corelaţii sub formă parametrică, regresională, permite, fie estimarea predictivă a unor proprietăţi, atunci cînd valorile parametrilor se găsesc în domeniul pentru care s-au elaborat regresiile, fie utilizarea acestor ecuaţii drept modele de conducere optimizată ale proceselor tehnologice, care se bazează pe fenomenele respective.

Polimerizarea radicalică a etilenei la înaltă presiune este fără îndoială una din temele abordate cel mai frecvent în studiile de modelare din acest domeniu al cineticii, însă şi studiul altor procese de polimerizare a fost abordat cu ajutorul calculatoarelor electronice.

S-a formulat de pildă, viteza de polimerizare a etilenei, catalizată de oxidul de crom, ca o expresie care conţine numărul şi densitatea centrilor activi şi constante cinetice pentru viteza reacţiei de dezactivare a catalizatorului prin reacţia cu solventul şi pentru deteriorarea granulelor de catalizator. Aceste constante, evident imposibil de determinat cantitativ pe cale experimentală au fost deduse prin corelarea statistică a datelor pe un calculator Minsk-22 [27].

Un program automat de calcul a fost pus la punct pentru determinarea eficienţei cuantice a reacţiilor fotolitice [28].

Un mare număr de aplicaţii pe calculatoare electronice au avut drept obiect, modelarea reacţiilor de copolimerizare. Spre deosebire de copolimerizările binare, care pot fi descrise de ecuaţii rezolvabile analitic, dacă se ia în considerare un model cinetic simplificat, în care monomerul se consumă doar în reacţiile de propagare, în cazul terpolimerizărilor sistemele de ecuaţii nu mai sînt rezolvabile, decît numeric [29]. Cu ajutorul corelărilor statistice

ale datelor experimentale obținute la studiul copolimerilor, s-au determinat vitezele relative de reacție ale monomerilor, care au servit apoi la calculul predictiv al reacțiilor de formare și de degradare ale polimerilor [30].

Deosebit de complexe au fost calculele distribuției gravimetrice ale maselor moleculare în copolimeri de adiție [31]. În cazul terpolimerizărilor, s-au putut calcula compozițiile finale ale produșilor în funcție de concentrația monomerilor inițiali, rezultatele fiind elaborate pe calculator, sub forma unor grafice triunghiulare de contur [32]. Comportarea terpolimerilor este similară cu cea a azeotropilor, deși azeotropi ternari nu se cunosc. Metodele clasice de determinare a vitezelor relative de reacție, în cazul copolimerizării radicalice, presupun compoziția monomerului constantă. Dacă datele calculate pe baza acestei ipoteze la conversii mici (2—3%), concordă cu curbele conversie—compoziția copolimerului (experimentale), în cazul conversiilor mari, abaterile sînt însemnate, mai ales atunci cînd monomerul mai reactiv este prezent în cantități mici. Printr-un program de calcul automat s-a reușit rezolvarea unei forme integrate a ecuației cinetice de copolimerizare care include și corecțiile de conversie [35]. Cu ajutorul metodelor numerice s-a abordat și copolimerizarea anionică a oxidului de etilenă cu oxidul de propilenă. Prin rezolvarea unui sistem de opt ecuații, la început s-a calculat constanta de viteză a cărei valoare a corespuns datelor experimentale. S-a formulat apoi modelul complet al polimerizării în care au apărut și constantele vitezelor reacțiilor parțiale și care au permis simularea absorbției copolimerilor, a variației compoziției amestecului de monomeri și a copolimerilor, și a variației raportului în care se găsesc grupele terminale în copolimer, pe măsură ce variază conversia. Sistemul de ecuații diferențiale a fost rezolvabil prin integrare numerică pe un calculator electronic [34].

Una din problemele greu abordabile teoretic, în special din cauza dificultăților experimentale, este cea a solubilității polietilenei în hidrocarburi. Aceasta are o importanță cu totul deosebită pentru domeniul presiunilor foarte înalte, deoarece în condițiile tehnologice caracteristice polimerizării etilenei la presiune înaltă, sistemul etilenă-polietilenă este doar parțial miscibil. Eterogenitatea amestecului de reacție are o importanță cu totul particulară pentru mecanismul reacțiilor parțiale, ea reducînd de exemplu foarte mult ponderea reacțiilor de transfer de radical la polimer, ceea ce are drept urmare o liniaritate și o omogenitate mai bună a polimerilor finali și deci, produsul va prezenta proprietăți de rezistență și de curgere mai bune.

În aceste condiții, desigur că nu a fost posibilă deducerea unor corelații analitice pentru calculul punctului de omogenizare al sistemului.

În schimb, pe cale statistică, prin prelucrarea automată a datelor s-au elaborat ecuații de regresie pentru anumite condiții generale de lucru, care permit caracterizarea sistemului în funcție de parametrii măsurabili.

Pentru unul din procedeele tehnologice aplicate pe scară largă [35], s-a elaborat astfel o ecuație a „presiunii critice" P_c, sub care sistemul devine eterogen:

$$P_c = a + b \cdot (T - 200) + c \cdot (T - 200)^2 - \mathrm{d} \cdot \lg \quad ICT + \mathrm{e} \cdot D + f \cdot x$$

Studii sistematice pentru diferite tehnologii industriale au dus de asemenea la relații statistice de tip regresional [36].

Lucrări fundamentale teoretice din domeniul termodinamicii lichidelor macromoleculare și al soluțiilor lor, s-au datorat unor colaboratori ai lui J. M. Prausnitz și au fost finalizate prin tehnici de calcul numeric automat [37]. Calculul echilibrelor lichid-vapori ale soluțiilor concentrate de polimeri a necesitat corecția ecuațiilor de stare ideale prin corelări ale unor parametrii moleculari pentru solvent și polimer. [38] De o importanță deosebită au fost corelările datelor de echilibru de faze în sistemul etilenă-polietilenă la presiuni înalte, în funcție de polidispersia polietilenei. Spre deosebire de regresiile empirice menționate anterior, modelele acestea sînt teoretice ca formă dar cu coeficienții estimați statistic, ceea ce permite utilizarea lor, de pildă, în calculul distribuției maselor moleculare, la detenta parțială a amestecurilor etilenă-polietilenă [39]. Aceste calcule devin foarte complexe, deoarece se rezolvă de fapt un sistem de ecuații de bilanț de materiale și de echilibru pentru fiecare specie de polimer. Pentru „*parametrii caracteristici*" ai amestecului s-au corelat statistic datele *pVT*.

Desigur că astfel de abordări pot fi foarte utile în proiectarea separatoarelor etilenă-polietilenă în instalațiile industriale, în scopul eliminării *cozilor de polimeri* de masă moleculară mică din produsul de reacție. În dimensionarea vaselor de separare și al răcitoarelor de amestec etilenă-polietilenă din instalațiile de polimerizare, transferul termic joacă un rol deosebit de important, deoarece polimerul poate suferi o serie de post-reacții sau degradări care îi reduc calitățile.

Expresiile regresionale pentru principalele proprietăți de stare și termice se pot elabora pe baza diagramelor date în lucrări experimentale și împreună cu datele pentru etilenă, ele se pot include în baze de date accesibile în calculatoarele electronice [40]. În cazul în care procesul de polimerizare este simulat sau condus direct de către un calculator în timp real, modelele bilanțului termic al reacției, modelele de reglare ale schimbătoarelor de căldură, precum și cele ale bilanțurilor termice și de materiale la detentă, de tipul celei amintite anterior, pot utiliza în mod eficient baza de date ca subrutină.

Un caracter de asemenea pronunțat aplicativ au avut cercetările privind comportarea reologică a polimerilor.

Aceste aplicații se contopesc de fapt cu cele specifice ingineriei materialelor plastice. Polimerii se caracterizează prin abateri foarte mari de comportarea newtoniană, uneori chiar coexistă deformări elastice și vîscoase. Una din problemele rezolvate cu ajutorul calculatoarelor electronice este legată chiar de măsurarea viscozității topiturilor de polimeri în regim izoterm. Din cauza curgerii neuniforme, măsurătorile sînt grevate de erori mari, datorate efectelor termice și lipirii polimerului de părțile metalice ale extruderelor. S-au elaborat programe speciale de calcul electronic pentru corelarea datelor reologice cu temperatura și tipul polimerului, independente de forma capilarei [41]. Prin ecuații de regresie liniarizate, s-au aplicat corecțiile Rabinovitch și Bagley pentru viteza de forfecare, respectiv neproporționalitatea variației liniare a presiunii la capul reometrului capilar și al raportului lungime/ rază al capilarei [42]. S-a ajuns chiar la funcții generalizate de tip regresional pentru calculul viscozității [43]. Un alt gen de programe de calcul a rezolvat corelarea datelor reologice cu modificările pantei curbei logaritmice de curgere, corespunzătoare apariției asperităților la suprafața extrudate, de importanță deosebită în

studiul fenomenelor de alunecare a polimerilor pe suprafețe metalice [44]. Alte regresii exprimă efectele temperaturii și ale vitezei de forfecare asupra viscozității topiturilor [45], sau raportul de umflare al extrudatelor, în funcție de caracteristica capilarei [46].

Metodele numerice și-au găsit aplicații foarte numeroase în rezolvarea ecuațiilor integrale de contracție și relaxație [47], ale ecuațiilor diferențiale formulate pentru calculul modulului de forfecare [48], precum și în alte calcule complexe legate de spectrele de retardație și de relaxație ale polimerilor industriali [49], [50, 51]. Tehnica Marker-Cell a fost utilizată la elaborarea modelului tridimensional al curgerii libere, izoterme a fluidelor vîscoase în regiunea dintre două suprafețe neparalele, model care s-a dovedit deosebit de util pentru stabilirea comportării polimerilor topiți în cursul proceselor de fabricație a foliilor [52].

Alte procese studiate cu ajutorul calculatoarelor electronice, care s-au dovedit de o largă aplicabilitate practică, au fost cele de topire și de răcire ale polimerilor. S-au elaborat numeroase programe de calcul, de simulare și de verificare ale extruderelor de plastifiere de toate tipurile [53, 54, 55]. În determinarea condițiilor optime de funcționare, corelările neliniare ale parametrilor de extrudere și stabilirea unor regresii pentru profilul de temperaturi și-au dovedit aplicablitatea practică în operarea echipamentelor de prelucrare ale materialelor plastice. Evident că în aceste studii este necesară echiparea aparatelor de extrudere cu senzori numeroși și de sensibilitate cît mai mare. Profilurile de temperatură se pot obține sub forma de tabel sau a unor grafice tipărite sau afișate pe un ecran pe panoul de comandă, atunci cînd culegerea de date are loc în timp real cu ajutorul unui calculator de proces [56]. Dispozitivele de reglare ale temperaturilor, debitelor, turațiilor și ale presiunilor pot fi comandate în acest caz, automat, de către același calculator, modelele putînd fi corectate cu diferiți termeni caracteristici, atunci cînd particularitățile șnecului nu permit asimilarea curgerii cu aceea între două plăci paralele [57]. Alte programe de calcul au drept scop proiectarea optimală a ciclurilor de răcire a polimerilor cristalini [58].

Se observă că aceste aplicații sînt în mare parte tipice conducerii în timp real a proceselor de extrudere și sînt discutate mai pe larg în partea a III-a a lucrării.

O serie de alte programe destinate rezolvării pe calculatoare electronice, au fost elaborate pentru studiul structurii polimerilor. Principalele tehnici de calcul abordabile evident doar pe calculatoare, care s-au utilizat frecvent în acest domeniu, au fost simularea Monte Carlo, tehnicile iterative și analiza de regresie și de corelație. Cîteva exemple vor ilustra unele din aceste aplicații.

Tehnica de simulare Monte Carlo a fost utilizată pentru vizualizarea lanțurilor de polimeri stereoregulari, pornind de la fracțiile de triplete izotactice, sindiotactice și heterotactice, determinate, de exemplu, prin RMN [59].

În cercetările privind degradarea polimerilor vinilici prin iradierea cu radiații ionizante, atît din punct de vedere teoretic, cît și practic, cunoașterea numărului de legături covalente în punte între lanțurile de polimeri, produse de unitatea dozei de radiație este deosebit de importantă, însă extrem de dificilă

de realizat. Din acest motiv singura posibilitate a fost corelarea numărului de legături cu cantitatea de gel insolubil, rezultată prin iradierea polimerului, utilizînd ecuația de distribuție a maselor moleculare Wesslau [60].

Pe calculatoarele electronice au fost abordate cu succes tehnici numerice în rezolvarea unor probleme legate de interpretarea datelor de analiză termică diferențială (DTA), [61]. Înălțimea și forma curbelor de răcire DTA sînt determinate de bilanțul termic dintre căldura generată de solidificarea polimerului și cea pierdută datorită gradientului termic dintre masa polimerului și mediul înconjurător. Numărul mare de variabile, printre care și proprietățile termice, care sînt corectate în funcție de temperatură, fac ca ecuațiile să fie de un grad de complexitate deosebit de ridicat.

În alte aplicații, s-au simulat modificările care intervin în distribuția maselor moleculare ale polimerilor, cînd sînt expuse unui cîmp puternic de ultrasunete [62].

Valorificarea corectă a datelor rezultate din cromatografia de gelpermeație, impune și ea rezolvarea unor calcule deosebit de complexe și exprimarea parametrică cu ajutorul tehnicilor de regresie a curbelor din diagrama Zimm [63].

Calculul probabilistic și cel statistic au fost utilizate de asemenea în rezolvarea unor probleme legate de distribuțiile configurationale ale lanțurilor finite de polimer [64]. Prin modelarea structurilor complexe, cu ajutorul suprafețelor sferice, s-au estimat coeficienții de fricțiune de translație și de rotație ale acestora [65]. Calculul dimensiunilor alcanilor liniari a servit de pildă la estimarea coeficientului de difuzie Kirkwood-Stokes a pentanului în dotriacontan, valorile apropiindu-se mult de datele experimentale [66].

Desigur că cunoașterea cît mai detaliată a structurii lanțurilor polimere este importantă, în primul rînd, din motive practice. Caracteristicile polimerului începînd cu gradul de polimerizare mediu și masa moleculară medie numerică și terminînd cu concentrația unor grupe saturate sau nesaturate specifice, influențează proprietățile de utilizare și de prelucrare ale acestuia într-un mod, care nu poate fi, cel puțin pînă în prezent, determinat cantitativ pe cale teoretică. Pe de altă parte, exprimarea sub formă matematică a acestor relații dintre structură și proprietăți este absolut necesară pentru stabilirea rețetelor de fabricație ale polimerilor și pentru optimizarea proceselor tehnologice.

Analiza de corelație și dispersională este ea însăși indispensabilă, atunci cînd semnificația efectelor variabilelor nu poate fi stabilită cu certitudine fără utilizarea testelor de semnificație de tip statistic.

Relațiilor regresionale desigur că nu trebuie să se acorde o încredere mai mare decît i se poate atribui metodei în principiu, adică orice extrapolare, oricît de mică, în afara domeniilor pentru care au fost elaborate, riscă să ducă la rezultate complet eronate.

Se poate considera însă, că fără îndoială, unul din domeniile în care corelațiile statistice sînt și vor fi utilizate cu succes, este cel al polimerilor. Argumentul principal este acela, că produsele comerciale sînt fabricate după rețete relativ stabile, pe sorturi cu domenii de proprietăți destul de înguste, ceea ce permite elaborarea unor relații regresionale cu posibilități reale de

utilizare. Ele pot servi la caracterizarea completă a unui sort oarecare, pornind de la cîteva elemente principale de structură, atît de către producător, cît și de către diverși utilizatori ai acelui sort.

Cîteva astfel de corelații se referă la calculul predictiv al opacității (o), respectiv luciului (s) filmelor de polietilenă de joasă densitate, cu indice de curgere la topire între 2 și 3 g/10 min, pentru grosimi stabilite ale peliculei, de tipul [67]:

$$o = a_1 \cdot \ln\left(\frac{M_w/M_n}{b_1}\right);$$

$$s = a_2 \cdot \ln\left(\frac{M_w/M_n}{b_2}\right).$$

Altele corelează densitatea nu numai cu factorii de structură, ci și cu parametrii de sinteză [68]:

$$D(g/cc) = a + b_1 \cdot p(\text{at}) + b_2 \cdot T(°\text{C}) + b_3 \cdot \overline{M}n.$$

Într-una din lucrările de bază referitoare la studiul efectelor ramificațiilor și al masei moleculare asupra proprietăților fizice ale polietilenei se dau zeci de astfel de ecuații de regresie, stabilite prin prelucrarea pe calculator a unui număr mare de date experimentale, care corelează proprietăți mecanice, termice, de comportare vîscoelastică și de solubilizare, cu cristalinitatea, densitatea, indicele de ramificare, indicele de curgere la topire, masa moleculară și numărul grupelor metilice la o sută de atomi de carbon [69].

Corelațiile statistice au fost utilizate și pentru caracterizarea unui sort de polietilenă românească de către un colectiv de specialiști români, menționați și în prima parte a capitolului. Prin analiza dispersională a unui mare număr de date tehnologice, s-a reușit corelarea statistică a unor proprietăți de rezistență pe placă cu structura polimerului studiat [23]:

$$Rr = a + b_1 \cdot c + b_2 \cdot c^2$$

$$Rc = f(\overline{M}_n;\ \overline{M}_w;\ \overline{M}_w/\overline{M}_n)$$

S-a mers și mai departe în această aplicație de la Combinatul Petrochimic Pitești și, ținînd cont de dificultățile sau chiar imposibilitatea tehnică de a măsura continuu sau cu frecvențe mari, proprietățile de structură fundamentale chiar și proprietățile de rezistență au fost corelate cu indici reologici ușor măsurabili în mod curent în instalație, sau au fost propuse și realizate, măsurători reologice mai semnificative pentru comportarea polimerului în procesele de prelucrare (cum ar fi ICT_{10}) [70]:

$$RU = a + b_1 \cdot (ICT_{10}) + b_2 \cdot (ICT_{10})^2 + b_3 \cdot (ICT_{10})^3;$$

$$El = a' + b_1' \cdot (ICT_2) + b_2' \cdot (ICT_2)^2 + b_3' \cdot (ICT_2)^3 + b_4' \cdot (ICT_2)^4;$$

$$Rr = 10^m \frac{(ICT_2)^n}{(ICT_{10})^p \cdot RU^q}.$$

Explicînd pe baza unor modele de curgere influența structurii polimerului asupra proprietăților sale de prelucrare și de rezistență și dispunînd de explicațiile cinetice ale efectelor parametrilor specifici polimerizării la înaltă presiune, asupra indicilor de curgere și asupra structurii, s-au corelat direct unele proprietăți de rezistență cu parametrii de reacție care le influențează semnificativ, obținînd relații directe de calcul cu nivelele de concordanță statistic testate:

$$El = a + b_1 \cdot (T_2)^2 + b_2 \cdot (Ta_2)^2 + b_3 \cdot p^2;$$

$$Rc = a' + b_1' \cdot T_1 + b_2' \cdot T_2 + b_3' + T_3 + b_4' \cdot p.$$

Importanța unor astfel de relații matematice statistice constă în faptul că s-au pus la dispoziția tehnologilor, nu doar explicații concrete, științifice ale influențelor calitative, ci și relații cantitative, care au permis îmbunătățirea rețetelor de fabricație. Astfel, controlul proprietăților de utilizare ale polimerilor finali devine posibil încă din faza de reacție, ceea ce ridică la un grad superior eficiența procesului tehnologic.

În formele elaborate, relațiile de calcul stabilite pot constitui parte integrantă a modelului complex al procesului, mai exact, ele pot fi formulate ca ecuații de restricții calitative, asociate funcției — obiectiv (de natură tehnologică sau economică) ale modelului, care poate fi deosebit de eficient, atunci cînd funcția de conducere și optimizare a procesului este preluată de către un calculator electronic de proces.

BIBLIOGRAFIE

1. Kenat, T. A., Kermode, R. I., Rosen, S. L. În: Ind. Eng. Chem. Proc. Des Develop., vol. **6**, nr. 3, iulie (1967), p. 363
2. Steiner, R., Thies, J. W. În: Chem. Zeitg./Chem. App., vol. **92**, nr. 18 (1968), p. 665
3. Laiber, V., Grigorescu, A., Săndulescu, D. În: Rev. Chimie, vol. **26**, nr. 11, (1975), p. 930
4. Franks, R. G. E. *Mathematical Modelling in Chemical Engineering*, p. 250
5. Zeman, R. J., Amundson, N. R. În: Chem. Eng. Sci., vol. **20**, (1965), p. 342
6. Liu, S. L., Amundson, N. R. În: Rubber Chem. Technol., (1965), p. 995
7. Luft, G., Steiner, R. În: Chem. Zeitg, vol. **95**, nr. 1 (1971), p. 11
8. Dettmar, H. K. În: *Dechema Monographie*, vol. **50** (1963), Verlag Chemie GmbH, Weinheim, p. 59
9. Gilles, E. D., Schuchmann, H. În: Chem. Ing. Techn., vol. **38**, nr. 12 (1966) p. 1278
10. Gilles, E. D., Knöpp, U. În: Regelungstechnik, vol. **15**, nr. 5 (1967), p. 199
11. Gilles, E. D., Knöpp, U. În: Regelungstechnik, vol. **15**, nr. 6, (1967), p. 262
12. Thies, J., Schoenemann, K. În: Chem. Ing. Techn., vol. **44**, nr. 18 (1972), p. 1072
13. Hui, A. W., Hamielec, A. E. În: J. Polym. Sci., part C, nr. 25, (1968), p. 167
14. Duerksen, J. H., Hamielec, A. E. ibidem, p. 155
15. Vandegaer, J. E., Douglas Jr. D. G. În: J. Appe. Polym. Sci., vol. **11**, nr. 7 (1967), p. 1079
16. Van der Molen, T. J. În: Preprint, IUPAC Symposium Budapest, august, 1969, manuskript 777
17. Laird, R. K., Morrel, A. G., Seed, L. În: Disc. Faraday Soc., vol. **22**, (1956), p. 126

66. Burkhardt, R. D., Merrill, J. C.: ibidem, p. 85
67. Perron, P. J., Lederman, P. B. În: Polym. Engng. Sci., vol. **12**, nr. 5 (1972), p. 340
68. Mortimer, G. A., Hamner, W. F. În: J. Polym. Sci part A, vol. **2**, (1961), p. 1301
69. Sperati, C. A., Franta, W. A., Starkweather Jr., H. W. În: J. Am. Chem. Soc., vol. **75**, (1953), p. 6127
70. Grigorescu, A., Laiber, V., Săndulescu, D. În: Rev. Roum. Chimie, 1977, în curs de apariție

2.3. Modelarea proceselor chimice și fizico-chimice

Ultimele decenii au fost martorii unei dezvoltări impetuoase ale metodelor matematice și ale performanțelor echipamentelor de calcul, care s-au intercondiționat și s-au stimulat reciproc.

Abia în acești ultimii ani se poate vorbi de modelare, simulare și optimizare. Calculatoarele electronice au permis conexiunea dintre modelare și optimizare și au inversat secvențele: optimizarea se face astăzi pornind de la modelul matematic al procesului sau al fenomenului chimic.

Cum se întîmplă însă și în alte domenii, noțiunile de modelare, simulare și optimizare și-au lărgit azi considerabil sensul, uneori chiar cu pericolul banalizării și deprecierii acestuia. Este deosebit de dificil de a încerca clasificarea lucrărilor foarte numeroase și complexe efectuate pe calculatoare electronice, după aceste noțiuni deoarece, direct sau indirect, ele se întrepătrund și se condiționează reciproc. Astfel de pildă, orice model se construiește cu un scop practic: acela de a cunoaște și de a optimiza fenomenul sau procesul modelat. Pe de altă parte, însăși cunoașterea proceselor se poate realiza doar prin simularea și, deci, verificarea modelelor.

În fine, optimizarea, în sensul matematic abordat în informatică, presupune existența unui model și ea însăși nu este decît o tehnică de extremizare a unei funcții prin încercări, deci prin simulare sau căutare.

Metodele denumite generic, de cercetare operațională, fac parte integrantă din tehnicile de optimizare. De fapt, studiile aprofundate ale utilajelor tehnologice și ale proceselor care au loc în ele, ale instalațiilor tehnologice complexe și interdependente sau ale circuitelor informaționale în general, fac parte în final dintr-o activitate integrată de un înalt nivel științific, cunoscută astăzi sub denumirea de *„analiză de sistem"*. Baza acestuia o constituie modelele, mijlocul principal, simularea, iar scopul ei, optimizarea.

Mult mai practică din punctul de vedere al utilizatorului echipamentelor de calcul independente de sistem, este clasificarea aplicațiilor în funcție de scopul direct urmărit: proiectarea unui subsistem sau sistem tehnologic nou și optimizarea unui subsistem sau a unui sistem tehnologic aflat în funcțiune. Aceste două tipuri de aplicații diferă din două puncte de vedere: variabilele considerate dependente sau independente și tipul modelelor matematice utilizate.

Aceste două aspecte necesită cîteva explicații. În cazul proiectării unor procese tehnologice se pornește în general de la modele teoretice cunoscute, de la performanțele cunoscute ale unor catalizatori sau tipuri de utilaje și de la randamentele proceselor, urmărind dimensionarea tehnologică și mecanică a utilajelor, în funcție de calitatea și cantitatea materiilor prime și uneori, a utilităților disponibile.

Optimizarea proceselor constituie un nivel superior de analiză care consideră parametrii și performanțele procesului drept variabile dependente, urmărind maximizarea sau minimizarea unui criteriu de exploatare, de obicei cu caracter economic, considerînd dimensiunile utilajelor și caracteristicile materialelor drept restricții. Este de pe acum evident ceea ce se va arăta și la capitolul respectiv, și anume că modelele instalațiilor tehnologice aflate în funcțiune vor avea un caracter mai mult sau mai puțin statistic, datorită neidealității și neomogenității sistemelor reale.

La baza proiectării instalațiilor stau întotdeauna aproape modele ale regimurilor staționare, în timp ce superioritatea modelelor destinate optimizării unor procese tehnologice în funcțiune constă tocmai în capacitatea lor de a reda răspunsurile comportării dinamice ale proceselor sub influența variabilelor perturbatoare. Elaborarea acestor modele este uneori cunoscută sub denumirea de „identificare de proces", însă ea este utilizată în special la proiectarea buclelor de reglare.

Trebuie totuși menționat și aici, că datorită calculatoarelor de proces a devenit posibilă elaborarea unor programe deosebit de versatile, care permit în funcție de formularea datelor de intrare, atît dimensionarea utilajelor pentru performanțe sau condiții tehnologice inițiale impuse, cît și determinarea parametrilor optimi de operare ai unor utilaje cu dimensiuni stabilite.

Ambele tipuri de aplicații menționate în acest capitol utilizează drept tehnică de lucru simularea, care poate fi astfel considerată un mijloc superior de a pune la dispoziția specialiștilor, criterii și baze decizionale superior fundamentate. Din enumerarea principalelor scopuri practice ale simulării [1] rezultă aplicabilitatea ei în toate domeniile ingineriei chimice:

— creșterea eficienței economice a instalațiilor, prin mărirea randamentelor și reducerea consumurilor specifice de materii prime și utilități;
— elaborarea unor noi tehnici de reglare automată;
— evaluarea alternativelor schemelor de reglare;
— estimarea eficienței unor modificări tehnologice;
— punerea la punct a secvențelor optime de oprire și pornire a instalațiilor;
— extrapolarea comportării utilajelor în condiții noi de lucru, unde experimentele ar fi periculoase;
— antrenament de operare și supraveghere a utilajelor.

Este important de relevat aici, că simularea este mult mai eficientă în proiectarea sau în optimizarea unor procese fizico-chimice (procesele de separare) sau de procese chimice relativ simple (piroliză etanului și a propanului, sinteza amoniacului, oxidarea bioxidului de sulf etc.) ale căror modele sînt în principal de tip analitic, respectiv cinetic.

În cazul optimizării proceselor chimice care înglobează rețele de reacții, cum ar fi unele reacții catalitice eterogene de tip succesiv-concomitent, unele

reacţii de polimerizare sau piroliza hidrocarburilor grele şi ca atare, în mod uzual sînt descrise de modele statistice, simularea poate fi făcută doar între limite relativ restrînse, iar rezultatele pot fi grevate de erori, uneori considerabile.

Pentru a exemplifica modurile de abordare ale modelării în cazul proiectării şi în cazul optimizării, se consideră o problemă clasică, cea a unei coloane de fracţionare.

În primul caz, datele iniţiale cuprind relaţiile de calcul pentru presiunea de vapori, pentru coeficienţii echilibrelor de vaporizare şi pentru mărimile termodinamice. De asemenea, se consideră drept variabile independente, debitele de alimentare, de reflux şi de agent termic, precum şi temperatura şi compoziţia alimentării. Pe baza ecuaţiilor de echilibru în stare staţionară, se determină apoi, de pildă prin metoda „din taler în taler", numărul total de talere necesare unor purităţi cerute în vîrf şi în bază, talerul de alimentare şi cel de reflux [2].

În cel de-al doilea caz, în afara datelor iniţiale menţionate, se ţine cont şi de dimensiunea şi numărul talerelor, reţinerile pe talere, precum şi de datele constructive de detaliu ale refierbătorului şi ale condensatorului de reflux, de caracteristica reglării. Prin simularea bilanţurilor se obţin răspunsurile în timp ale comportării coloanei la modificările condiţiilor iniţiale, putînd evalua regimurile de pornire sau oprire, regimurile optime de tranziţie la necesitatea de a schimba purităţile produselor de vîrf şi bază, sau la modificarea compoziţiei alimentării. Se poate evalua de asemenea eficacitatea unor noi tipuri de reglare [3].

În continuare se vor ilustra unele aplicaţii ale calculatoarelor electronice în aceste domenii ale ingineriei chimice moderne.

2.3.1. **Proiectarea proceselor şi utilajelor**

Utilizarea calculatoarelor electronice în lucrările de proiectare a proceselor şi utilajelor din industria chimică a mărit considerabil eficienţa acestora, iar în acest domeniu, precizia şi viteza calculelor nu mai sînt în nici un caz singurele avantaje ale acestor aplicaţii [4]. Prin tipizarea metodologiilor pînă la nivelul programelor standard şi organizarea unor baze de date complete şi continuu reactualizate cu cele mai precise determinări experimentale şi corelaţii matematice, un număr mare de proiectanţi, care au acces la centrele de calcul proprii sau organizate pe baze teritoriale, au la dispoziţia lor surse şi procedee unice şi corecte pentru calculele lor. Această veritabilă reorganizare a activităţii institutelor de proiectare permite tuturor proiectanţilor, mai puţin dependent de nivelul lor de pregătire profesională sau de experienţă, să abordeze rapid şi eficient cele mai complexe probleme de proiectare.

Calitatea proiectelor creşte de asemenea datorită înglobării unor rutine de optimizare în programele standard.

Unele din cele mai importante beneficii ale ingineriei chimice de pe urma noilor sisteme de proiectare este eliberarea proiectanţilor de la activităţi

care uneori au devenit de rutină, în favoarea altora, creatoare, cum ar fi cele legate de perfecționarea programelor de proiectare. Performanțele echipamentelor electronice de calcul au permis creșterea importantă a ritmului de proiectare, prin posibilitățile de a executa în timp foarte scurt proiecte urgente sau de a modifica sau a multiplica proiecte existente.

Lucrările laborioase de întocmire a documentațiilor au fost și ele mult ușurate, datorită elaborării acestora în formă finală, direct de către imprimantele rapide ale calculatoarelor. Periferice speciale permit astăzi de asemenea, elaborarea desenelor izometrice ale conductelor, ale planurilor de amplasare, precum și ale specificațiilor de materiale și ale devizelor financiare. Soluțiile cele mai eficiente în elaborarea variantelor tehnologice sînt obținute în măsura tot mai largă prin utilizarea tehnicilor de simulare [5].

Acestea pot fi de tipuri foarte diferite, în funcție de tipul modelelor simulate și de tipul calculatoarelor utilizate.

Astfel se menționează utilizarea unor simulări continue și discrete, fiecare dintre acestea putînd fi deterministă sau stohastică. Deși la început proiectarea utilajelor s-a făcut pentru regimuri staționare, de cîțiva ani s-au elaborat programe foarte complexe de simulare dinamică, cum sînt CSMP (Continuous System Modell Program), DSL (Digital Simulation Language) sau programul general de simulare elaborat pentru calculatoarele IBM 360 și 370, GPSS (General Purpose Simulation System) și IBM-1800, GSP (General Simulation Program).

Folosirea calculatoarelor în ingineria chimică a început încă în jurul anului 1950, însă abia din 1958 au început marile insitute de proiectare și tehnologice să le utilizeze pe scară largă [6]. Între anii 1959—1963, revista „Chemical Engineering Progress" a publicat peste 100 de programe de calcul pentru mărimi termodinamice, operații unitare și optimizarea proceselor, destinate lucrărilor de proiectare. Sub auspiciile AICHE, 35 de societăți chimice și petroliere din S.U.A. au elaborat un plan de lucru pe trei ani, în vederea elaborării unui program de calculator pentru evaluarea proprietăților combinațiilor și ale amestecurilor chimice, pe baza datelor experimentale și a corelării de date, disponibile în liteatura de specialitate. Amestecurile de hidrocarburi de exemplu, posedă proprietăți care urmează legități cunoscute și s-au elaborat algoritmi pentru corelarea datelor de echilibru lichid-vapori, care împreună cu date referitoare la compozițiile elementare, parametrii critici etc., se memorează în bănci de date, utilizabile în calculele de proiectare [7, 8].

Societatea Montecatini-Edison a realizat de mai mulți ani, programe complete de calcul pentru proiectarea coloanelor de absorbție, și distilare, a reactoarelor chimice, a schimbătoarelor de căldură și utilajelor de compresie-detentă [9]. Tehnicile de simulare au permis găsirea soluțiilor optime la dimensionarea utilajelor și a racordurilor dintre ele. Cu ajutorul acestor pachete de programe s-a reușit optimizarea în faza de proiectare, a instalațiilor de hidrotratare, de cracare cu abur a benzinelor și de izomerizare și separare a xilenilor.

Unul din mijloacele de simulare este un simulator general de proces, scris în Ftontran, aplicat pentru proiectarea unor utilaje foarte diverse, cum sînt reactoarele adiabatice, separatoarelor, cristalizatoarelor, decantoarele lichid-lichid, filtrele, schimbătoarele de căldură cu fluxuri multiple. Stimulatorul înglobează rutine speciale de iptimizare prin metodele de iterație multivariabilă Newton-Raphson, Muller și Fibonacii [10].

Un sistem deosebit de complet de proiectare denumit SPADE, a fost elaborat în 1964 de către Standard Oil. Caracteristicile tehnologice impuse de beneficiar se introduc pe formulare specifice fiecărui tip de utilaj.

Calculatorul decide asupra tipului și dimensiunilor utilajelor, tipărind date complete de proiectare, inclusiv prețurile materialelor. Unitatea centrală de calcul are acces la fișiere mari de date care conțin proprietăți fizico-chimice, corelări de costuri, chei de repartizare a costurilor de proiectare și prețurile utilajelor [11, 12].

Introducerea metodelor numerice în proiectarea proceselor tehnologice a fost necesară datorită accentuării în ultimii cîțiva ani, a două fenomene. În primul rînd este vorba de creșterea volumului de proiectare, iar în al doilea rînd, din lipsă de timp, se supradimensionează utilajele pentru a compensa riscurile ce ar putea decurge din lipsa posibilităților unor verificări riguroase [13].

În activitatea de proiectare se pot delimita trei etape distincte, fiecare beneficiind în mod specific de aportul calculatoarelor:

— efectuarea calculelor tehnologice;

— determinarea datelor constructive și de dispunere a utilajelor și a racordurilor;

— elaborarea desenelor de montaj pentru utilaje și a schemelor izomerme pentru conducte.

Una din metodologiile noi de proiectare care stă la baza unui algoritm de calcul automat, urmărește micșorarea efortului de programare și mărirea convergenței în găsirea soluțiilor optime [14]. Algoritmul presupune stabilirea schemei tehnologice și a debitelor, precum și cunoașterea modelelor matematice ale tuturor tipurilor de aparate. În faza calculelor tehnologice, variabilele acestor modele pot fi considerate de două tipuri: constructive și funcționale. Primele sînt considerate variabile, în sens matematic, ale modelului, căci ele diferă în funcție de calitatea și cantitatea fluxurilor tehnologice, însă devin fixe după elaborarea proiectului. Variabilele funcționale sînt de fapt parametrii procesului, care se consideră fixați pentru proiectare, deși ele vor deveni din nou variabilele procesului în timpul funcționării și vor fi apoi luați în considerare ca atare în lucrările de optimizare. Schema tehnologică este transpusă în programul de calcul sub forma unei matrici a procesului, care conține conexiunile dintre utilajele codificate și direcția fluxurilor de materiale. Programul mai conține sub o formă „catalogată", toate ecuațiile modelelor aparatelor.

În faza a doua a proiectării se determină traseele conductelor și datele lor constructive, obținînd tot o descriere matricială a dispunerii în spațiu ale utilajelor, racordurilor, estacadelor etc.

Desenele de montaj și schemele izometrice ale conductelor se elaborează cu ajutorul unor echipamente numerice de trasare, comandate de unitatea centrală a calculatorului.

Cel mai mare succes l-au avut calculatoarele electronice în proiectarea coloanelor de fracționare și de absorbție, apoi în cea a schimbătoarelor de căldură, domenii de aplicație, care se vor exemplifica în capitolele următoare. Programele de proiectare a reactoarelor catalitice, a filtrelor și a uscătoarelor au un caracter mult mai puțin general, din cauza cunoștințelor teoretice limitate. Cu toate acestea, s-au elaborat programe specifice pentru cele mai diferite tipuri de utilaje tehnologice care se vor menționa de asemenea.

Unul din scopurile proiectării utilajelor tehnologice este conectarea lor în scheme complexe cu circuite principale și recirculări și optimizarea acestora, în scopul definitivării unor configurații tehnologice cu eficiență economică maximă, La rîndul lor. modelele instalațiilor se înglobează modular în modelul uzinelor, care poate fi și el optimizat, rezultînd astfel planurile de

producție optimele pentru fiecare instalație în parte. Aspectele devin și mai complexe la nivelul întreprinderilor, al grupurilor de întreprinderi sau al ramurii economice.

Scopul final al aplicațiilor informatice în proiectare este crearea unor sisteme integrate optimale, proiectate cu ajutorul calculatoarelor electronice începînd de la procesele unitare și terminînd cu managementul.

2.3.1.1. *Proiectarea proceselor de separare*

Procesele de transfer sînt descrise de sisteme de ecuații diferențiale și ele pot fi rezolvate foarte rapid cu ajutorul calculatoarelor analogice. În calculele de proiectare, proprietățile fluxurilor în jurul coloanelor de separare și coeficienții de transfer se consideră constanți, astfel că doar relațiile de echilibru depind de parametrii procesului.

În schemele de calcul analogic, s-au construit tipuri de conexiuni care pot fi utilizate la rezolvarea ecuațiilor de transfer termic și de masă, cît și la rezolvarea sistemelor care descriu procese de transfer combinate, dată fiind similitudinea celor două procese [15]. Cu ajutorul tehnicilor analogice s-au proiectat coloane cu umplutură pentru separarea amestecurilor binare [16], coloane de rectificare a amestecurilor multicomponente [17, 18], evaporatoare gaz-lichid [19] și alte tipuri de utilaje.

Deși calculatoarele analogice sînt astăzi depășite, în lucrări recente, din 1973, se preferă utilizarea unor calculatoare hibride, analog-numerice, pentru rezolvarea sistemelor de ecuații diferențiale caracteristice proceselor industriale în contracurent [20]. De fapt, această preferință mai veche a unor cercetători a fost manifestată în cazurile calculelor unor procese chimice complexe. Una din aceste aplicații datînd din 1968 [21] menționează simularea hibridă a unor sisteme reactor-separator, în care au loc reacții consecutiv-concomitente de ordinul II, sau a unor coloane de distilare, în care are loc și o reacție chimică de ordinul II.

Există desigur o diversitate extrem de mare în modurile de abordare a modelelor de separare [22], fie că este vorba de modele statice, cum este de exemplu acela a lui Holland și Bonner, fie de cele dinamice de tip Rosenbrock și Gerster [23].

În cazul metodelor de calcul numeric, proiectarea echipamentelor de separare a amestecurilor multicomponente se bazează pe rezolvarea staționară a sistemului de ecuații care descriu un model de echilibre discrete al procesului. Desigur că rezolvarea simultană ar fi mai flexibilă și mai corectă, însă algoritmi generali de acest tip nu s-au putut elabora, deoarece aceștia ar fi necesitat o memorie foarte mare și un timp de calcul considerabil. În mod normal, rezolvarea numerică a acestor sisteme se face prin iterații bazate pe separarea efectelor variabilelor și rezolvarea secvențională a unor grupuri de ecuații pentru determinarea compoziției, a debitelor, și a temperaturilor. Problema principală care se pune în cazul tehnicilor iterative, este convergența. Utilizarea tehnicilor de rezolvare numerică a acestor sisteme a inclus procedee diferite, ducînd evident la rezultate diferite. Astfel, Tomich, de

exemplu, a propus un algoritm matricial tridiagonal și utilizează rezolvarea simultană a ecuațiilor de bilanț (procedeul lui Broyden), prin care se reduce considerabil timpul de calcul al derivatelor parțiale, urmată de o iterație multivariabilă de tip Newton [24]. Modelul permite proiectarea unor coloane de fracționare cu alimentări multiple și prelevări laterale de produși, într-un timp foarte scurt. Pe un calculator IBM-360/65, calculul unei coloane cu 20 de talere teoretice și 20 de componenți durează aproximativ 30 de secunde.

Gentry a propus liniarizarea tuturor ecuațiilor de bilanț și de echilibru printr-o metodă de cvasiliniarizare și rezolvarea matricei printr-o iterație originală cu o convergență mai rapidă decît procedeele anterioare cum este de exemplu, iterația Amundson-Pontinen [25]. Se menționează proiectarea cu ajutorul acestor tehnici matriciale, a unor coloane de separare n-butan-i-butan, propan-i-butan, propan-butan-i-butan și a unor amestecuri de cinci componenți. Algoritmul a fost extins în 1972, fiind utilizat la calculul unor ansamble de coloane de distilare [26].

În principiu, sistemele de ecuații diferențiale liniare, ordinare conținînd mai multe variabile, se pot scrie sub forma a doi vectori și un operator matricial constant [27].

Pentru un amestec binar cu debitul F și concentrația z, dacă se notează cu x și y concentrațiile unuia din componenți în faza lichidă, respectiv, de vapori, pentru n talere se pot scrie următoarele ecuații de bilanț de materiale:

$$\frac{dx_1}{dt}=\left(\frac{1}{h_1}\right)(v_1K_1-1_0K_1+1_1)x_1+\left(\frac{1}{h_1}\right)(v_2K_2)x_2=d_1x_1+e_1x_2;$$

$$\vdots$$

$$\frac{dx_i}{dt}=\left(\frac{l_{i-1}}{h_i}\right)x_{i-1}-\frac{1}{h_i}(v_iK_i+1_i)x_i+\left(\frac{1}{h_i}\right)(v_{i+1}\cdot K_{i+1})x_{i+1}+$$

$$+\left(\frac{l_j}{h_i}\right)z=c_ix_{i-1}+d_ix_i+e_ix_{i-1}+b_i;$$

$$\vdots$$

$$\frac{dx_n}{dt}=\frac{l_{n-1}}{h_n}x_{n-1}-\frac{1}{h_n}(v_nK_n+l_n)x_n=c_nx_{n-1}+d_nx_n;$$

$$\frac{dx_j}{dt}=\left(\frac{l_{j-1}}{h_j}\right)x_{j-1}-\left(\frac{1}{h_j}\right)(v_jK_j+1_j)x_j+\left(\frac{1}{h_j}\right)(v_{j+1}K_{j+1})\cdot x_{j+1}=$$

$$=c_jx_{j-1}+d_jx_j+e_jx_{j+1};$$

unde: $j=2$ pînă la $(i-1)$ și $j=(i+1)$ pînă la $(n-1)$.

În acest sistem v_i este debitul de vapori care părăsește talerul i, l_i debitul de lichid care părăsește talerul i, h_i este zestrea pe talerul i, iar K_i, un coeficient de repartiție care include și eficiența talerului i. Cu 1_0 s-a notat debitul de reflux, cu v_n debitul de vapori din refierbător, iar cu 1_n, produsul din baza coloanei. Sub formă matricială, setul de ecuații se poate scrie sub forma

$$\frac{dx}{dt}=Ax+b$$

unde: A este un operator matricial constant, de tip „*tridiagonal*".

$$A=\begin{bmatrix} d_1 & e_1 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ c_2 & d_2 & e_2 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & c_3 & d_3 & e_3 & 0 & \dots & \dots & \dots & \\ & & & & & & & c_{n-1} & d_{n-1} e_{n-1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 & c_n d_n \end{bmatrix},$$

unde: x și b sînt doi vectori de forma:

$$x=(x_1 \quad x_2 \dots x_n)^T;$$

$$b=(0 \quad 0 \dots 0 \quad b_i \quad 0 \dots 0)^T.$$

De fapt, ecuația matricială descrie dinamica coloanei la schimbarea compoziției alimentării. Rezolvarea ei este o problemă cunoscută de algebră matricială care nu se va descrie aici.

Alți autori cum sînt Stainthorp, Greenstadt, Bard, Morse [28], Naphtali, Sandholm, Goldstein, Stanfield și alții, abordează aceste calcule tot prin liniarizarea ecuațiilor și rezolvarea lor simultană, obținînd convergențe foarte bune, deși sînt necesare memorii de lucru mari pe calculatoare.

Modelarea coloanelor necesită un volum foarte mare de calcul, deoarece debitele sau fracțiile molare necunoscute ale componenților individuali intră explicit în iterații.

Spre deosebire de autorii menționați, Billingsley și Boynton [29] au propus formularea problemei astfel, încît compozițiile necunoscute nu apar în mod explicit nici în ecuațiile de echilibru și nici în ecuațiile de bilanț. Cînd entalpiile și echilibrele componenților sînt independente de compoziție, adică se neglijează căldura de amestecare, dependența explicită este eliminată, reducîndu-se numărul necunoscutelor care intră în procedeul iterativ absolut, utilizat în acest caz.

O formă foarte generală a unui alt model de coloană de distilare, consideră zestrele pe talere și eficiența talerelor drept variabile. Valorile variabilelor implicite, în perioada de funcționare tranzitorie, sînt calculate prin metode independente de procedeul numeric ales pentru rezolvarea ecuațiilor diferențiale, cum ar fi de pildă algoritmul Kutta-Merson, programat pentru un IBM-7040 [30].

Pentru proiectarea coloanelor de distilare foarte complexe, cum ar fi cele de distilare atmosferică a țițeiului, s-au elaborat module de calcul interconectate pentru diferitele părți ale sistemului (vaporizator, striper, coloană, condensator), care pot fi foarte ușor modificate de proiectant la schimbarea specificațiilor tehnologiilor [31].

O convergență mai rapidă prezintă o metodă propusă în anul 1973 de către Ishii și Otto [32], care pornește și ea de la o iterație Newton pentru rezolvarea simultană a tuturor ecuațiilor pentru corecțiile de temperatură, debit și compoziție.

Se liniarizează modelul în așa fel, încît să fie necesară evaluarea doar a $2n$ $(1+m)$ derivate parțiale pentru n echilibre discrete și m componenți în alimentare. Procedeul evită calculul iterativ al punctelor de fierbere, reducînd mult timpul de calcul față de celelalte procedee amintite. Pe un calculator IBM-360/67, calculul unei separări în 16 trepte, a unui amestec de 15 compo-

nenți, necesită 5 iterații și un timp de calcul de 14,4 secunde. Algoritmul se recomandă pentru proiectarea coloanelor de separare în care, de exemplu, produsul de vîrf este bogat în hidrogen (coloanele de demetanare), sau la un număr foarte mare de talere.

Uneori, pentru a ajunge la un compromis între precizia iterației și timpul de calcul, s-a apelat la strategii foarte ingenioase. Programul de proiectare al proceselor de separare în contracurent (distilare, absorbție, desorbție), prezentat de Ketchum [33], se caracterizează printr-o metodologie de calcul în două etape. În prima se execută o simulare simplificată a pornirii procesului, ajungînd în apropierea soluției. Valorile inițiale pentru fiecare taler sînt entalpiile și compoziția alimentării. Reducerea timpului de calcul se obține, printre altele, considerînd fugacitățile constante, calculate din valorile compoziției fazei, obținute din iterația precedentă. Convergența este întotdeauna bună, metoda pretîndu-se îndeosebi la amestecurile neideale. În etapa a doua se utilizează relațiile analitice ale bilanțurilor de materiale și de entalpii, obținînd printr-o iterație rapidă, condițiile de echilibru pe fiecare taler. Precizia rezultatelor se obține totuși în dauna unor timpi de calcul relativ mari, față de performanțele metodei amintite anterior.

Astfel, pe același tip de calculator, un IBM-360, calculul unei coloane de 12 talere teoretice se realizează după 18 iterații, care necesită 5 minute, iar a unei coloane cu 40 de talere teoretice și 20 de componenți necesită circa o oră, o memorie de 128 K cuvinte în unitatea centrală și un disc magnetic.

Desigur că aprecierea finală a calculelor de proiectare, respectiv concordanța performanțelor calculate cu cele reale, depinde în măsură decisivă de precizia calculelor mărimilor termodinamice. S-a estimat că datorită tehnicilor avansate de corelare a datelor de echilibru disponibile curent în literatură, compoziția vaporilor se poate calcula cu o precizie de 1%, iar temperatura cu o precizie de un grad [34].

În majoritatea cazurilor, în proiectarea coloanelor de separare multicomponentă, pentru relațiile de echilibru termodinamic al amestecurilor neideale, se utilizează ecuații de regresie polinomială [35].

S-au elaborat programe și pentru proiectarea coloanelor de distilare discontinuă și a regimurilor de operare ale acestora. Un astfel de program [36] generează date tabelate care înlocuiesc diagramele Mc Cabe-Thiele. În principiu se rezolvă o ecuație care raportează concentrația lichidului pe talere teoretice, la rația de reflux și volatilitatea relativă. În cazul acestor procese, un scop primordial al unui proiect acceptabil este stabilirea condițiilor de operare optime. „Optimul" în acest caz, înseamnă atingerea compozițiilor impuse, în timpul cel mai scurt. Fiind vorba de o succesiune de regimuri tranzitorii, programarea dinamică și-a găsit o aplicație rapidă la proiectarea acestor echipamente [37]. Curbele de operare optime se găsesc prin rezolvarea sistemului de ecuații formate din expresiile Mc Cabe-Thiele și a reținerilor pe talere, printr-o tehnică de integrare Runge-Kutta de ordinul doi. Utilizînd principiul de maxim a lui Pontriaghin, s-a putut arăta că, în timp ce pentru unele separări, optimul se află în apropierea condițiilor de funcționare cu reflux constant, pentru altele, acesta se află în apropierea condițiilor de operare la o compoziție constantă a distilatului. În ceea ce privește limbajele de programare a algoritmilor de calcul, foarte adesea se utilizează în distilări

discontinue programe de simulare numerică a blocurilor analogice, cum sînt DSL-90 sau altele amintite anterior [38].

Datorită progreselor realizate în studiul echilibrelor lichid-lichid și lichid-vapori și al realizării la scară industrială, atît a unor procese tehnologice, care se bazează pe solvenți selectivi, cît și a tehnologiilor de sinteză a acestora, uneori cu structuri destul de complexe, proiectarea utilajelor pentru procese de absorbție și desorbție a devenit un capitol remarcabil în ingineria chimică și, evident, tehnicile de calcul electronic și-au găsit și aici o largă utilizare.

Pentru coloane de separare a amestecurilor multicomponente în contracurent lichid-vapori, programul de calcul al lui Edmister a stat la baza multor lucrări [39]. Procedeul consideră că pentru fiecare taler de absorbție-desorbție, există cîte un factor de absorbție și unul de stripare pentru fiecare component. Cu aceștia, se calculează factorii efectivi pentru fiecare taler, din relații empirice. Aceștia se combină în bilanțul general de masă, obținînd debitele de vapori și de lichid la ieșirile din absorber. Subrutine ale programului calculează bilanțul termic, coeficienții Henry, în funcție de temperatură și presiune, și entalpiile. Datele finale se calculează, considerînd drept cunoscute, coeficienții Henry pentru fiecare component și debitele la ieșire.

Cu cît se tinde mai mult spre generalizarea programelor de calcul, cu atît se preferă utilizarea unor module de programe care pot fi apoi ușor utilizate ca subrutine în programele generale. Pentru coloanele cu umplutură, un astfel de program modular frecvent utilizat, a fost cel de calcul al pierderii de presiune, care utilizează o interpolare logaritmică a metodei lui Eckerdt [40].

Curbele de echilibru lichid-lichid, necesare în proiectarea extractoarelor și a separatoarelor lichid-lichid s-au exprimat tot matematic, utilizînd de pildă un algoritm general de calcul al curbelor pentru n componenți la o temperatură dată, cînd se cunosc (n—2) fracții molare [34].

Mai recent, s-a elaborat o metodă iterativă pentru proiectarea acestor tipuri de aparate, pornind de la producții și concentrații prescrise și utilități disponibile stabilite. Proiectul a avut drept temă, dimensionarea unei coloane de separare a unui amestec de acetonă-etanol, prin extracție în contracurent cu cloroform și apă [41].

Ceva mai complicate, procesele de transfer de masă în trepte și cu recirculare au fost simulate prin tehnici dinamice [42].

În fine, gama procedeelor de proiectare a fost completată în 1973 cu o tehnică stohastică de tip Monte Carlo [43]. Atît în modelul liniar cît și în cel neliniar al unei coloane de absorbție izotermă în contracurent, lichid-vapori, s-au simulat variabilele prin introducerea unor valori aleatorii, atît pentru debitele de alimentare și concentrația lor, cît și pentru constantele procesului.

Tot mai mult se tinde astăzi spre optimizarea performanțelor proceselor unitare, încă din faza de proiectare a lor.

Una din metodele răspîndite în proiectare este cea cunoscută sub numele „Complex" și a fost aplicată cu succes și în dimensionarea optimă a coloanelor de absorbție-desorbție [44]. Metoda „Complex" a fost aplicată în special în cazul proiectării unor astfel de procese mai complicate, în care atît bilanțul de materiale cît și bilanțul termic trebuie să țină cont de recirculări. Ea presupune doar calculul iterativ al unor variabile de proiectare și nu necesită calculul unor gradienți. Ca și la alte metode de căutare optimală, se testează

prin variația condițiilor inițiale, dacă rezultatele conduc într-adevăr la un minim global al funcției-obiectiv (de exemplu, cheltuielile de producție) și nu este vorba de un optim local.

Algoritmul începe în principiu cu stabilirea ecuațiilor de bilanț de materiale și termic, continuînd du dimensionarea utilajelor (înălțimea umpluturii, diametrul coloanei, numărul de talere pentru coloana de stripare, diametrul striperului, suprafețele de transfer termic. În cazul specific al proiectării, drept variabile independente se consideră (fig. 2):

G este debitul de gaze neabsorbite în coloana de absorbție;

L — debitul solventului;

x_2 — compoziția solventului după stripare;

R — refluxul striperului;

t_5 — temperatura atinsă de solvent după schimbul de căldură cu solventul saturat, alimentat în striper.

Celelalte variabile nu sînt parametrii de decizie, deoarece sau fac parte din specificațiile materiei prime și a produsului final, sau sînt constante fizico-chimice sau de echilibru, determinate anterior. Modelul se completează apoi cu o serie de restricții, derivate din bilanțurile amintite.

Funcția-obiectiv conține expresiile cheltuielilor directe de producție (materii prime, utilități, energie) și ale cheltuielilor fixe, estimate prin conceptul factorilor de costuri, derivați din costurile de construcție ale utilajelor. Acești factori s-au estimat cu ajutorul expresiei:

$$Y = m \cdot x^n$$

în care: m și n sînt constante, iar x este un parametru tipic al utilajelor (suprafață de transfer, diametrul coloanei etc.)

Funcția obiectiv, FO, se poate scrie atunci:

$$FO = \Sigma C_i \cdot CS_i + F_c \Sigma m_i \cdot x_i^{n_i} = MIN$$

unde:

C_i sînt prețuri unitare;

CS_i — consumuri specifice;

F_c — factor de amortizare (factor de cost/durata de funcționare).

Este vorba deci de o aplicație concretă a unei probleme generalizabile de optimizare: se minimizează o funcție cu n variabile independente $FO\ (x_1, x_2 \ldots . x_n)$ în condițiile respectării a m restricții de forma:

$$g_K \geqslant x \geqslant h_k,\ k_k = 1, 2 \ldots . m$$

în care:

g_k și h_k limita (superioară, respectiv, inferioară) pot fi constante sun funcții de $x_1, x_2 \ldots x_m$.

Se presupune că există un punct inițial $x_1, x_2 \ldots x_n$ care satisface toate cele m restricții. Metoda folosește un număr de $K \geqslant n-1$ puncte, din care unul este cel inițial, iar celelalte $K-1$ puncte necesare pentru definirea primului simplex se obțin consecutiv, utilizînd numere pseudoaleatoare r_i. Astfel, x_1 este dat de ecuația: $x_1 = g_i + (h_i - g_i) \cdot r_i$.

După generarea tuturor punctelor, se calculează funcția-obiectiv în fiecare colț al simplexului. Se identifică punctul cel mai defavorabil (valoarea maximă, în cazul minimizării funcției-obiectiv) și aceasta se înlocuiește cu un nou punct, la o distanță de γ ori mai mare de centroidul punctelor menți-

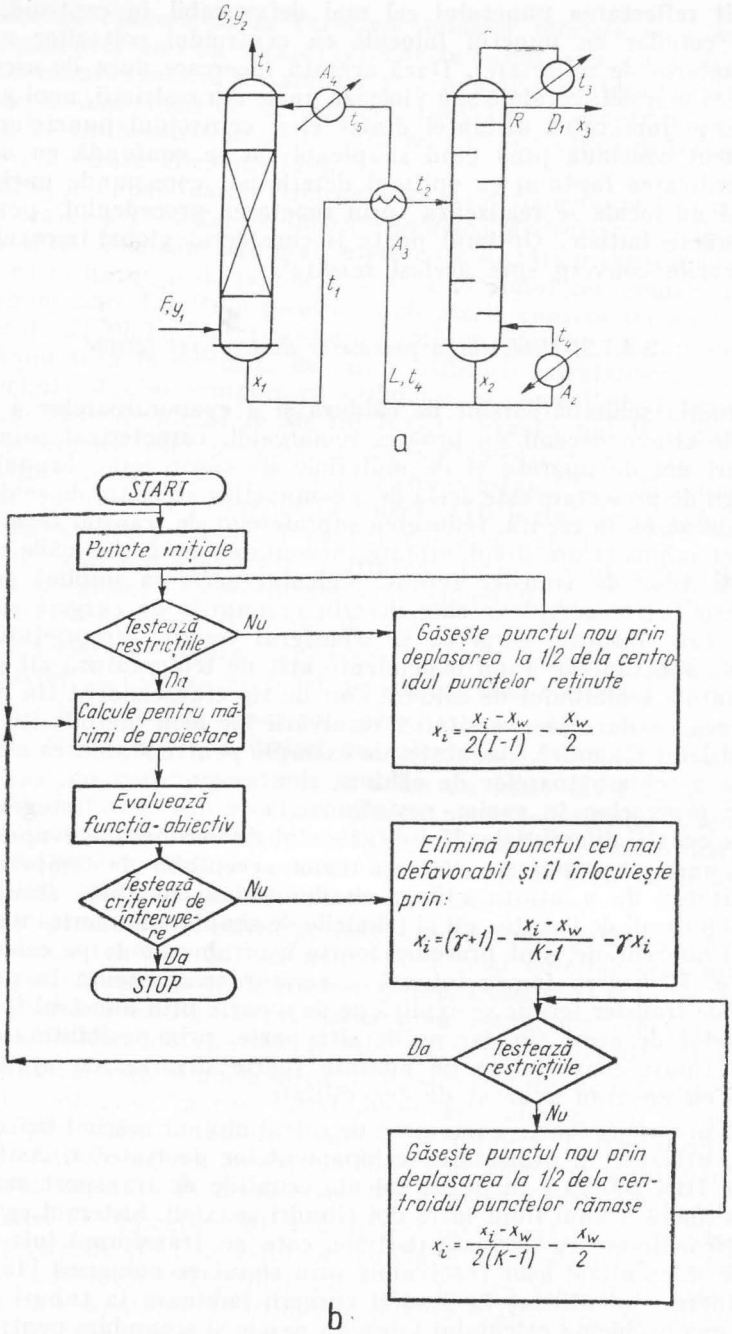


Fig. 2. Exemplu de aplicație a metodei COMPLEX:
a — schema de principiu a unei instalații de absorbție-desorbție; *b* — schema logică de principiu a optimizării.

nute, decît reflectarea punctului cel mai defavorabil în centroid, punctul nou fiind coliniar cu punctul înlocuit cu centroidul colţurilor menţinute (γ fiind factorul de reflectare). Dacă această încercare duce de asemenea la valoarea cea mai defavorabilă sau violează unele din restricţii, noul punct este deplasat spre jumătatea distanţei dintre el şi centroidul punctelor rămase.

Procedeul continuă pînă cînd simplexul nu se confundă cu centroidul însuşi. Verificarea faptului că optimul determinat corespunde unei extreme globale, şi nu locale se realizează prin repetarea procedeului, pornind din diferite puncte iniţiale. Optimul poate fi considerat global în cazul în care toate calculele converg spre acelaşi rezultat.

2.3.1.2. *Proiectarea proceselor de transfer termic*

Construcţia schimbătoarelor de căldură şi a evaporatoarelor a cunoscut în ultimele cîteva decenii un progres remarcabil, caracterizat prin apariţia unor tipuri noi de aparate şi de materiale de construcţie. Scopul oricărei metodologii de proiectare este acela de a compactiza acest tip de echipamente. Aceasta înseamnă în esenţă, reducerea suprafeţelor de transfer termic pentru un transfer impus şi are drept urmare, necesitatea de a găsi căile de mărire ale coeficienţilor de transfer termic. Calculul acestora implică rezolvarea unor ecuaţii foarte complexe care descriu regimurile de curgere şi celelalte fenomene care însoţesc curgerea şi transferul termic. Proprietăţile fizico-chimice ale substanţelor fiind dependente atît de temperatură cît şi de presiune, ecuaţiile schimbului de căldură sînt de tip transcendent (în regim staţionar), ceea ce duce la necesitatea rezolvării lor prin metode iterative. În cazul modelelor dinamice, elaborate de exemplu pentru stabilirea algoritmilor de reglare a schimbătoarelor de căldură şi a evaporatoarelor, sau în cazul modelelor proceselor în regim nestaţionar, este necesară integrarea unor sisteme de ecuaţii diferenţiale. Mai dificile sînt dimensionările evaporatoarelor înseriate, unde se urmăreşte atît un regim acceptabil de temperatură, cît şi posibilitatea de a utiliza utilaje cu dimensiuni identice, standardizate.

Atît algoritmii de iteraţie, cît şi tehnicile de simulare numerică a sistemelor de ecuaţii diferenţiale, sînt procedee foarte uşor abordabile pe calculatoarele electronice. Utilizarea foarte intensă a acestor echipamente la proiectarea utilajelor de transfer termic se explică pe de o parte prin numărul foarte mare al proiectelor de acest tip, iar pe de altă parte, prin posibilitatea de a dimensiona tipuri constructive de aparate foarte diverse, cu ajutorul unor programe cu un grad avansat de generalitate.

Există programe foarte numeroase de calcul al unor mărimi fizice şi hidrodinamice, utilizate în proiectarea echipamentelor de transfer. Astfel, pe un calculator IBM-360/50 s-au putut calcula ecuaţiile de transport care descriu convecţia liberă a unui fluid între doi cilindri coaxiali. Sistemul se compune din ecuaţii neliniare cu derivate parţiale, care se transformă într-un sistem de ecuaţii diferenţiale uşor rezolvabile prin simulare numerică [45]. Tehnici asemănătoare s-au utilizat în studiul curgerii laminare în tuburi elicoidale, unde s-a pus problema calculului vitezelor axiale şi secundare pentru secţiuni circulare şi eliptice.

Mărimile hidrodinamice în curgerea fluidelor bifazice s-au calculat de asemenea prin programe automate [47]. Foarte recent s-a rezolvat și integrarea numerică a ecuației multidimensionale de conductivitate termică [48]. Pentru proiectarea schimbătoarelor de căldură tubulare, concentrice și metodele stochastice de tip Monte-Carlo, de simulare a coeficienților de transfer termic au găsit o utilizare eficientă [49].

Posibilitățile calculatoarele electronice în acest domeniu au fost menționate pe larg la cea de-a IV-a *Conferință internațională de transfer termic* de la Versailles, în 1970. Una din cele mai interesante lucrări prezentate cu această ocazie de către un grup de japonezi, a abordat simularea numerică a procesului de condensare totală în picături, aplicate la construcția unor schimbătoare de căldură [50]. De fapt, transferul termic cu schimbarea stării de agregare a fost simulat încă în perioada de vîrf a utilizării calculatoarelor analogice, care au permis studiul comportării utilajelor în condiții de funcționare dinamice. Lucrările de modelare ale lui R.G.E. Franks pot fi considerate de bază. Caracteristică este proiectarea datelor constructive și de exploatare ale unui striper de tip serpentină, cu încălzire constantă [51]. Datele constructive sînt foarte precise, incluzînd în calcul coeficientul de transfer, corecții pentru pierderea de presiune și pentru curgerea bifazică.

În ultimii ani, aproape toate institutele de proiectare și de tehnologie au elaborat programe comercializate sau exploatate în regim de „service", pentru proiectarea schimbătoarelor de căldură.

Una din societățile engleze [52] oferă de pildă, un program de alegere a schimbătoarelor de căldură cu plăci, pe un calculator IBM-1130.

În Suedia de exemplu, există un *institut specializat în proiectarea echipamentelor de transfer termic,* utilizînd un calculator CDC-6600 [53].

Aceste programe de proiectare au atins un înalt nivel de perfecțiune, ținînd seama de pildă, de corecția diferenței medii logaritmice a temperaturilor, în funcție de abatarea curgerii de la condițiile ideale, pentru foarte multe variante constructive, inclusiv cele de tip spiral. Mai mult decît atît, programele includ subrutine de optimizare a costurilor.

Mai multe programe de calcul au fost puse la punct pentru evaporatoare. Unele dintre acestea [54, 55] au avut drept scop determinarea numărului de țevi pentru refierbătoarele de tip termosifon. Desigur că și în aceste cazuri sistemele bifazice prezintă caracteristici greu estimabile manual. Pentru calculul coeficienților de transfer termic s-a utilizat metoda lui Chen.

Este semnificativ că în unele institute de specialitate, de inginerie chimică, există chiar stații-pilot în care se studiază, se elaborează și se adaptează modelele de proiectare a schimbătoarelor de căldură. Calculatorul execută în aceste aplicații, culegerea de date în timp real, cu o frecvență foarte mare, iar prelucrarea acestora în modele se face evident, independent de sistem.

Într-o astfel de aplicație [56], 400 de parametrii măsurați, printre altele, cu 60 de termocuple și 61 de celule de conductivitate electrică, sînt preluați de către un calculator PDS-1020 de 4 K, pentru studiul transferului de căldură într-un evaporator de 10 m lungime, respectiv a deplasării lichidelor în paturi stratificate. S-a estimat că economia de muncă de cercetare se ridică la patru ani.

Pentru un evaporator-pilot cu efect dublu, un model dinamic teoretic propus a constat dintr-un sistem de ecuații neliniare de gradul zece. Postulînd unele ipoteze simplificatoare, sistemul s-a redus la unul de gradul cinci, compatibilitatea rezultatelor cu cele experimentale fiind excelentă [57]. Pentru calculul proprietăților termodinamice, în program se pot utiliza expresii parametrice de tipul polinoamelor Cebîșev [58].

Modelele dinamice sînt liniarizate în unele cazuri. Un astfel de model stă la baza algoritmului de proiectare a sistemului de reglare, programat pentru un calculator IBM-7040 [59].

Desigur că și în aceste domenii de proiectare programele au atins un înalt grad de complexitate și de generalitate, permițînd realizarea unor lucrări complete pe calculator. Pentru stațiile de evaporare multiplă s-a utilizat cu succes un algoritm de proiectare modular, în care s-au folosit ca date de intrare, doar variabilele independente și schema conexiunilor tehnologice codificate între evaporatoare, pe baza căreia programul își alcătuiește o *„matrice a procesului"*. Cu ajutorul unui astfel de program, s-a proiectat o stație de evaporare în cinci trepte [14]. Temperaturile din cele cinci evaporatoare au fost determinate iterativ în așa fel, încît ele să posede dimensiuni egale, ceea ce reduce mult costul construcției utilajelor.

Estimarea eficienței economice a procesului în echicurent și în contracurent se poate realiza foarte ușor, schimbînd doar unele coduri ale direcțiilor fluxurilor în matricea procesului. Pentru acest proiect, același program calculează lungimea și diametrul conductelor, iar desenul complet de montaj se execută pe un trasor $X-Y$, cuplat la unitatea centrală a calculatorului. Programul de trasare utilizează pentru descrierea pozițiilor în spațiu un sistem de coordonate carteziene, iar pentru schema evaporatoarelor, sisteme de coordonate cilindrice, fiecare avînd originea în mijlocul aparatului. Cu unele convenții clasice, cum ar fi de pildă montarea racordurilor și a conductelor numai în planuri paralele cu axele carteziene, desenul de montaj este executat automat.

Proiectanții echipamentelor de transfer termic tiind tot mai multe spre generalizarea programelor lor de aplicații și în sensul utilizării mai eficiente ale acestora, nu numai pentru dimensionarea utilajelor noi, ci și în scopul verificării capacităților utilajelor existente și al îmbunătățirii funcționării lor. Un astfel de program general de calcul al evaporatoarelor cu efect multiplu, denumit EVAPOCHALM a fost elaborat în cadrul Universității Tehnologice Chalmers din Göteborg [60]. Beneficiarul trebuie să specifice numărul evaporatoarelor din baterie, schema lor de conexiuni, dimensiunea incrementelor de țevi utilizate în iterație și unele constante funcționale legate de proprietățile soluțiilor evaporate. Pentru instalația aflată în funcțiune, programul permite calculul coeficienților de transfer termic și al gradului de murdărire, permițînd determinarea ciclurilor optime de curățire. De asemenea, pentru suprafețe totale de transfer date, se pot determina capacitățile și randamentele de vapori maxime, putînd estima astfel posibilitățile de mărire a capacității acestora. Pentru utilajele proiectate, prin program se determină suprafețele de încălzire, fie pentru o distribuție dată a încărcărilor, fie pentru o dimensionare optimă a suprafețelor fiecărui evaporator.

2.3.1.3. *Proiectarea reactoarelor chimice*

Utilizarea calculatoarelor electronice în modelarea reactoarelor chimice a început în jurul anului 1960, iar astăzi aproape nu se mai concepe proiectarea acestora, decît pe calculatoare. În 1971 s-a publicat rezultatul unei cercetări bibliografice privind evoluţia şi studiul aplicării tehnicii de calcul în modelarea reactoarelor, între anii 1966—1969 [61], menţionînd că datele au fost preluate din „Chemical Abstracts", unde referinţele apar uneori şi la peste un an de la apariţia lucrărilor originale. Aceste lucrări de specialitate au fost orientate în parte spre studiile cinetice şi de cataliză, iar pe de altă parte, spre elaborarea bilanţurilor şi a ecuaţiilor de transfer de masă şi de entalpie, în scopul formulării ecuaţiilor complete ale reactoarelor. Scopul final al lucrărilor de modelare a fost acela de a găsi noi metode de reglare şi optimizare ale reactoarelor prin simularea comportării acestora în condiţii dinamice şi determinarea criteriilor de stabilitate.

Tipurile de reactoare chimice ale căror modelare s-a abordat în cele circa 1000 articole analizate din perioada menţionată, sînt redate în tabelul 3.

Tabelul 3

Tipuri de reactoare chimice modelate pe calculatoare

Clasa de reactoare:	Criterii de clasificare:	Tipuri de reactoare
tubulare	catalitice	cu pat fix cu pat mobil cu pat fluidizat
reactoare de tip autoclav	cu reciclu	
	cu agitare	
	catalitice	
	mod de operare	— continuu — semicontinuu — discontinuu
	tipul fazelor	— omogene — eterogene
	tipul curgerii	— tip piston — laminară — turbulentă
	efecte termice	— exoterme — endoterme — autoterme — adiabatice — izoterme

Unele din concluziile interesante desprinse din studiul menționat au fost cele referitoare la tendințele pronunțate spre utilizarea calculatoarelor electronice la modelarea dinamică, simularea și optimizarea reactoarelor chimice.

Dintre toate tipurile de reactoare, cele catalitice eterogene cu pat fix au fost cel mai frecvent supuse analizei: 43 de lucrări s-au referit la reactoarele de sinteză a amoniacului, iar 37 la cele de oxidare a bioxidului de sulf.

Metodele matematice cele mai des utilizate în programele de simulare și proiectare sînt cele de simulare numerică a sistemelor de ecuații diferențiale și tehnicile iterative în rezolvarea ecuațiilor transcendente, tehnicile statisticii matematice și metodele de optimizare în faza de proiectare a dimensiunilor utilajelor și al costurilor. Deși modelele statistice ca atare nu sînt extrapolabile la alte scări și alte reactoare, utilizarea metodelor statistice nu este deloc paradoxală. Se aplică la scară largă analiza de regresie și de corelație la exprimarea parametrică a unor mărimi termodinamice, iar constantele aparente de viteză și energiile aparente de activare, determinate statistic din lucrări experimentale, pot fi utilizate cu succes la proiectarea instalațiilor industriale. De asemenea metodele bazate pe teoria probabilității, aplicate de determinarea distribuțiilor timpilor de staționare în reactoare de tip agitator sau la reducerea sistemelor care descriu reacții chimice cu un număr teoretic infinit de specii, cum sînt cele de polimerizare, au intrat în arsenalul ingineriei chimice moderne. Cunoașterea posibilităților oferite proiectanților de metodele și echipamentele electronice moderne de calcul, necesită o scurtă formulare a modelelor reactoarelor chimice.

Într-un volum finit de spațiu, ΔV, bilanțul unei specii chimice i, în regim dinamic se formulează în modul următor:

modificarea în timp a concentrației speciei i în elementul de volum = *transportul speciei i prin convecție* + *transportul speciei i prin difuzie* + *viteza de formare a speciei i din reacțiile chimice*

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\operatorname{div}(c_i \cdot v) + div(D_{ief} \cdot grad\, c_i) + \sum_{j=1}^{m} r_{ij}^{*};$$

în care:

c_i este concentrația speciei i [M/L^3];
t — timpul [T];
v — viteza liniară de curgere [L/T];
D_{ief} — coeficient efectiv de difuzie pentru specia i [L^2/T];
r_{ij}^{*} — viteza de formare a speciei i, dintr-o j-a reacție chimică ($j=1 \ldots m$)[M/L^{3}T].

Pentru reactoarele tubulare ideale în care reacțiile au loc în faza omogenă, de obicei se postulează unele modificări care să permită rezolvarea ecuațiilor. Astfel se consideră că regimul de curgere este turbulent și deci, viteza de curgere se compune doar din componenta axială v_z cu mărime constantă de-a lungul secțiunii. Pornind de la aceeași ipoteză, se consideră că amestecarea intensivă

a amestecului de reacție împiedică formarea unor profile radiale ale variabilelor procesului, iar termenul de transport prin difuzie este neglijabil, comparativ cu termenul de transport prin convecție. Dacă se mai presupune că reacțiile au loc fără modificare de volum, expresia generală a bilanțului de materiale pentru specia i, se reduce la:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{(\partial c_i v_z)}{\partial z} + M_i \sum_{j=1}^{m} r_{ij}$$

În care M_i este masa moleculară a speciei i, dacă r_{ij} este exprimat în kmol/m^3/s.

De obicei se preferă utilizarea fracțiilor gravimetrice, g_i, în locul concentrațiilor. Dacă cu ρ se notează greutatea specifică a amestecului de reacție, se obține expresia:

$$\frac{\partial g_i}{\partial t} + v_z \frac{\partial g_i}{\partial z} = \frac{M_i}{\rho} \cdot \sum_{j=1}^{m} r_{ij}$$

În unele cazuri se poate presupune un regim staționar de funcționare a reactorului, obținînd un sistem de i ecuații diferențiale de tipul:

$$\frac{\partial g_i}{\partial z} = \frac{M_i}{\rho \cdot v_z} \cdot \sum_{j=1}^{m} \cdot r_{ij}.$$

La aceste ecuații de bilanț de materiale se adaugă ecuațiile de bilanț termic și de impuls. Pentru același element de volum ΔV, bilanțul termic se poate formula astfel:

variația în timp a entalpiei în elementul de volum = *transport de entalpie prin convecție* + *transport de entalpie prin conducție* + *aport de lucru mecanic*

$$\frac{\partial(\rho H)}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho H v) + \operatorname{div}(\lambda_{ef} \cdot \operatorname{grad} T) + \frac{\partial p}{\partial t} + v \operatorname{grad} p$$

unde: H este entalpia [ML^{2}T^{-2}];

λ_{ef} — coeficient efectiv de conductibilitate termică [LMT$^{-2}\theta^{-1}$].

Cu observațiile menționate la bilanțul de materiale, bilanțul de energie devine:

$$\frac{\partial(\rho H)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}(\rho H v) - K_t \cdot S_t (T - T_w) + \frac{\partial p}{\partial t} + v \frac{\partial p}{\partial z}$$

unde: K_t este coeficientul de transfer termic [MT$^{-3}\theta^{-1}$];

S_t — suprafața de transfer termic [L^2];

T_w — temperatură la perete [θ].

Dacă entalpia amestecului se exprimă sub forma sumei entalpiilor specifice, h, ponderate cu masele speciilor reactante, m_i, ea va fi o funcție de tipul:

$$H = f(T, p, m_i);$$

iar diferenţiala ei totală :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right) dp + \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial (mh)}{\partial m_i}\right) dg_i;$$

în care se pot înlocui:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = c_p; \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = v_{sp} - T\left(\frac{\partial v_{sp}}{T}\right)_p; \left(\frac{\partial (mh)}{\partial m_i}\right)_{p,T} = h_i.$$

Efectuînd înlocuirile respective, împreună cu bilanţul de materiale şi cu ecuaţia de continuitate, se obţine în final:

$$\rho \cdot c_p - \left[\frac{\partial T}{\partial t} + v \frac{\partial T}{\partial z}\right] - \rho \cdot T \cdot \left(\frac{\partial v_{sp}}{\partial T}\right)_p \cdot \left[\frac{\partial p}{\partial t} + v_z \frac{\partial p}{\partial z}\right] =$$

$$= \sum_{j=1}^{n} (-\Delta H_{R_j}) \cdot r_j - K_t S_t (T - T_w).$$

În regim staţionar, evident, dispar derivatele în raport cu timpul. În cazuri speciale, la reacţii care au loc în faza lichidă, dispare şi termenul ∂_p / ∂_z.

La rezolvarea sistemelor de ecuaţii diferenţiale parţiale s-au utilizat la început calculatoarele analogice. Ecuaţiile au fost transformate în ecuaţii diferenţiale ordinare care au permis de fapt considerarea reactorului tubular ca o înseriere de un număr finit de reactoare discrete, cu agitarea perfectă [62], [63].

În cazul reactoarelor cu agitare, componenţii spaţiali ai vectorilor variabilelor nu mai pot fi neglijaţi şi se integrează ecuaţia generală menţionată la începutul capitolului, pentru întregul volum al reactorului:

$$\frac{d}{dt} \int_0^V c_i \cdot dV = -\int_0^V \operatorname{div}(c_i \cdot v) dV + \int_0^V \operatorname{div}(D_{ief} \cdot \operatorname{grad} c_i) dV +$$

$$+ \sum_{j=1}^{m} \int_0^V r_{ij}^{\cdot} dV.$$

Termenul care conţine transportul prin difuzie poate fi neglijat şi în acest caz, iar transportul prin convecţie se poate exprima ca diferenţă a debitelor gravimetrice la intrarea şi ieşirea din reactor:

$$-\int_0^V \operatorname{div}(c_i \cdot v) dV = A^\circ \cdot c_i^\circ - A \cdot c_i;$$

unde: A este debitul volumetric.

Expresia bilanţului este atunci:

$$\frac{d(c_i \cdot V)}{dt} = A^\circ \cdot c_i^\circ - A \cdot c_i + \sum_{j=1}^{m} r_{ij}^{\cdot} \cdot V$$

În regim staţionar dispar derivatele în raport cu timpul şi dacă se introduc din nou fracţiile gravimetrice g_i se obţine în final un sistem de i ecuaţii algebrice de tipul:

$$\frac{1}{\tau}(g_i^{\circ}-g_i)=-\frac{M_i}{\rho}\cdot\sum_{j=1}^{m}r_{ij}$$

unde: r_{ij} s-a exprimat în kmol/m^3·oră, iar τ este timpul mediu de staţionare în reactor.

Aceste ecuaţii necesită un volum de calcul foarte mare, deoarece variabila necunoscută g_i nu poate fi explicitată. Atît vitezele de reacţie, cît şi greutatea specifică medie a amestecului de reacţie şi implicit, debitul gravimetric şi timpul de staţionare sînt funcţii ale conversiei, deci ale lui g_i.

Modelele sînt completate şi în acest caz cu ecuaţiile bilanţului termic.

După integrarea expresiei generale de bilanţ energetic, expresia poate fi adaptată tipului specific de reactor. Astfel, de exemplu, pentru reactorul cu amestecare ideală, gradienţii de temperatură şi de presiune pot fi consideraţi zero:

$$\int_V \operatorname{div}(\lambda_{ef}\cdot\operatorname{grad}T)\,dV=0;$$

$$\int_V v\cdot\operatorname{grad}p\cdot dV=0.$$

Termenul de convecţie se poate egala cu diferenţa entalpiilor la intrarea şi ieşirea din reactor:

$$-\int_V \operatorname{div}(\rho Hv)\cdot dV=q_0H_0-qH$$

unde: q este debitul gravimetric.

Ţinînd cont de ecuaţia de continuitate:

$$\frac{d(\rho\cdot V)}{dt}=q_0\rho_0-q\rho$$

pentru cazul specific reactorului cu agitare ideală se obţine:

$$\frac{d(\rho\cdot H\cdot V)}{dt}=q_0H_0-qH-K_t\cdot S_t\cdot(T-T_w)+V\frac{dp}{dt}.$$

Prin înlocuirea diferenţialei totale a entalpiei medii şi neglijarea entalpiei de exces, pentru funcţionarea în regim staţionar (anularea derivatelor în raport cu timpul) şi continuu ($q_0=q$), rezultă în final:

$$\frac{1}{\tau}\left(\sum_{i=1}^{n}g_{i0}\int_{T_0}^{T}c_{pi}\,dT\right)=\frac{1}{\rho}\left[\sum_{j=1}^{m}r_j(-\Delta H_{Rj})-\frac{K_t\cdot S_t}{V}\cdot(T-T_w)\right];$$

la care se poate adăuga un termen corespunzător aportului de căldură prin frecarea agitatorului în masa de reacţie.

Pentru proiectare, necunoscuta din bilanţ este temperatura de alimentare, deoarece se presupune că se cunoaşte temperatura impusă de reacţie din date experimentale anterioare.

Rezolvarea separată a bilanţului termic pentru o conversie calculată din bilanţul de materiale, impune calculul temperaturii de alimentare T_0. Calculele pot fi efectuate relativ simplu pentru cazul în care se ia în considerare o expresie globală pentru viteza de reacţie, ele rezumîndu-se în cazul reactorului cu amestecare la o ecuaţie de gradul 1 sau 2.

În cazul reacţiilor complexe, desigur că şi modelul devine foarte complex, deoarece bilanţurile de materiale şi termice pentru toate speciile reactante se combină într-un sistem de ecuaţii simultane. Pentru reactoare cu agitare, sistemul se compune din ecuaţii algebrice neliniare, care se rezolvă prin tehnici iterative, iar pentru reactoare tubulare, sistemul de ecuaţii diferenţiale se rezolvă prin integrare numerică. Ambele metode sînt abordabile doar pe calculatoare electronice.

Desigur că modelele menţionate anterior se referă la condiţiile ideale, niciodată realizabile practic. Aportul calculatoarelor electronice devine şi mai necesar, odată cu luarea în considerare în model a unor fenomene de transfer, de curgere sau catalitice.

Complexitatea modelelor depinde în mare măsură de aspectul sub care se analizează reactorul. În cazul în care se iau în considerare reactoare de tipuri diferite, modelele se abordează sub aspectul „echivalenţei formale". Cînd se urmăreşte determinarea efectelor condiţiilor tehnologice de funcţionare şi ale detaliilor constructive se abordează o analiză globală a reactorului, iar pentru proiectarea aparaturii de automatizare este necesară o „analiză locală", legată de studiul perturbaţiilor [64].

În ceea ce priveşte modelarea matematică a proceselor tehnologice catalitice eterogene, la simpozionul DECHEMA din 1969 s-a relevat necesitatea de a elabora aceste modele pe mai multe nivele. După un studiu al cineticii reacţiilor elementare, unde apar funcţii ale concentraţiilor reactanţilor atît pe suprafeţele active, cît şi în mediul de reacţie, pe un al doilea nivel, modelele descriu procesele omogene pe granula individuală de catalizator.

Fenomenele macrocinetice sînt descrise apoi de modelele proceselor în patul de catalizator, ajungînd apoi la modelele reactoarelor specifice şi în final, la modelele de cel mai înalt nivel, care permit optimizarea sub aspect economic al proceselor.

Deşi modelele proceselor chimice se caracterizează printr-o neliniaritate pronunţată, aşa cum s-a arătat înainte, s-au elaborat metode de rezolvare numerică pentru modelele dinamice unidimensionale, utilizînd de pildă, o aproximare prin sumele integralelor din model [66]. Prin dezvoltări în serii Taylor a expresiilor neliniare, problema se reduce la calculul iterativ al unui sistem de ecuaţii liniare.

Desigur că modelele proceselor catalitice în pat fix se complică din cauza necesităţii de a include termenul de transport prin difuzie în bilanţurile de materiale. Foarte utile în aceste cazuri au fost simulările pe calculatoare electronice ale deplasărilor zonelor sensibile de reacţie. Astfel, printr-o simulare digitală s-a putut determina relaţia de dependenţă dintre deplasarea

acestei zone pe de o parte, și viteza de curgere și concentrația gazului proaspăt, pe de altă parte [67].

O contribuție românească o constituie simularea pe calculatorul analogic MEDA 81 T a zonei de reacție sensibile într-un *reactor de sinteză a amoniacului în pat fix* [68]. Rezolvarea ecuației diferențiale neliniare, obținută în final prin aplicarea metodei sistemului adjunct, ar permite reglarea prin compensație a reactorului industrial, dar și concepția unor noi tipuri de reglare pentru reactoarele proiectate.

Alte programe de calcul au drept obiectiv simularea coeficienților de transfer termic în pat fix sau fluidizat de catalizator [69]. Modelele cuprind astăzi și reactoare necatalitice gaz-solid în pat fluidizat, cum sînt cele de ardere a piritelor [70]. Acesta este unul din domeniile în care s-au aplicat în ultimii ani tehnici de simulare statistică Monte-Carlo, pentru estimarea densității de vîrstă a granulelor readuse la suprafața stratului (*regenerarea suprafeței*) [71]. Această tehnică s-a adoptat pentru simularea coeficienților de transfer termic [72], iar în modelele unor reactoare tubulare, pentru calculul distribuției timpilor de staționare a doi reactanți, luînd în considerare microamestecarea [73].

Deși toate aceste lucrări au drept scop să ofere proiectanților baze și tehnici noi de calcul al reactoarelor, programele comerciale de proiectare ale acestora trebuie să fie simple și în același timp flexibile. În cazul proiectării reactoarelor catalitice eterogene, de obicei proiectantul cunoaște doar acele mărimi mecanice și fizico-chimice pe care le dă furnizorul catalizatorilor și trebuie să pornească la dimensionarea reactorului de la temperatura și presiunea indicată de acesta, elaborînd un model global al utilajului.

Un progres evident în acest domeniu îl constituie apariția programelor de simulare pe calculator a performanțelor catalizatorilor. Astfel, de pildă „Girdler Catalyst" a pus la dispoziția proiectanților și tehnologilor un astfel de program pentru catalizatorii comerciali, utilizați în cele mai răspîndite tehnologii chimice și petrochimice, cum ar fi conversia monoxidului de carbon cu vapori, reformarea catalitică și dehidrogenarea etilbenzenului la stiren [74].

Pentru primul caz de pildă, beneficiarul trebuie doar să completeze pe un formular-tip compoziția gazului de alimentare, debitele de gaz și de abur, presiunea de reacție și conținutul minim de oxid de carbon, impus la ieșirea din reactor, obținînd de la calculator temperaturile optime de operare, varianta tehnologică optimă de lucru într-un singur reactor sau în două reactoare succesive, precum și cantitățile tipurile și prețurile catalizatorilor. Evident, că prin modificarea unor date inițiale, performanțele pot fi simulate permițînd alegerea variantei optime pentru investiția proiectată.

Probleme similare cu cele menționate pentru modelarea reactoarelor tubulare au fost rezolvate și pentru reactoarele de tip agitare.

În literatură se menționează numeroase lucrări dedicate studiului fenomenelor de amestecare, însoțite de reacții chimice, prin simularea lor pe calculatoare electronice [75], sau studiului posibilităților de reglare ale acestor reactoare, în care au loc reacții complexe de tip succesiv — concomitent [76].

Programele de proiectare cele mai complete conțin și rutine de optimizare a costurilor, în special în cazul utilajelor foarte costisitoare, cum sînt reactoarele

de presiune înaltă. Considerînd lungimea şi diametrul drept variabile, prin aplicarea metodei pantei cele mai înclinate, s-a putut proiecta o variantă optimă pentru acest tip de utilaje [77].

Datorită tipurilor constructive foarte diferite ale reactoarelor cu agitare şi anume, raporturile foarte diferite *înălţime/diametru* şi tipurile diverse de agitatoare, funcţionarea acestora prezintă serioase abateri de la modelul ideal.

Pentru un reactor real cu agitare se pot formula modele cu unul, doi sau trei parametri, care descriu, fie zone paralele cu agitare, fie zone cu agitare şi schimb între ele, împreună cu zone moarte şi zone de scurt-circuitare [78]. Aceste modele reale permit calculul distribuţiei timpilor de staţionare atît în reactoare singulare cît şi în reactoare înseriate [79]. În anumite cazuri, în special în cazul reacţiilor concomitente — succesive, unde interesează obţinerea unor produse intermediare cu randament maxim, cunoaşterea distribuţiei timpilor de staţionare este absolut necesară. Poate cele mai semnificative exemple în acest sens sînt reacţiile de policondensare şi de polimerizare.

S-a studiat de pildă reacţia de poliadiţie a etilenoxidului la fenoli alchilici, o reacţie iniţiată de un iniţiator şi continuată apoi de o reacţie de propagare prin adiţia monomerului [80]. Nu există în acest caz o reacţie propriu-zisă de întrerupere, ci reacţia se termină la consumarea integrală a monomerului. Calitatea răşinii fenolice produse este dată de omogenitatea amestecului de macromolecule, deci de o distribuţie îngustă a maselor moleculare, care se obţine printr-o amestecare perfectă a reactanţilor.

Practic, aceasta însă nu este realizată şi un model matematic a permis stabilirea efectelor diferenţelor de concentraţie asupra lărgirii distribuţiei maselor moleculare. S-a considerat reactorul real format din patru reactoare înseriate circular, cu agitare perfectă, şi s-au scris bilanţurile de materiale pentru 20 de specii de reacţie, pentru monomer şi pentru iniţiator. Sistemul de ecuaţii diferenţiale s-a rezolvat cu ajutorul unei metode Runge-Kutta simplificate, programate pe un calculator IBM 7 010. Simularea a permis stabilirea faptului, că omogenitatea produsului polimer este cu atît mai redusă, cu cît recircularea internă este mai mică în raport cu viteza de reacţie şi cu viteza de alimentare a monomerului.

Desigur că astfel de concluzii permit alegerea unor variante constructive îmbunătăţite la proiectarea reactoarelor.

În cazul polimerizării radicalice a etilenei la presiune înaltă în reactoare de tip autoclav cu agitare, o proiectare eficientă nici nu este posibilă fără a cunoaşte modelele reale ale reactoarelor, în special ale celor multizonale. O proiectare eficientă înseamnă calculul predictiv al distribuţiei maselor moleculare, care determină la rîndul ei proprietăţile mecanice şi optice ale polimerului şi de asemenea, calculul consumului de iniţiator. Ambele calcule se pot însă efectua uneori doar dacă se cunoaşte distribuţia timpilor de staţionare în reactor. Datorită amestecării imperfecte, în funcţie de temperatura din reactor, o parte din promotorul peroxidic părăseşte zona de reacţie pe un traseu de scurt-circuitare, neavînd timp suficient să se descompună şi să iniţieze numărul teoretic calculat de lanţuri polimere [81]. La temperaturi mari, eficienţa iniţierii scade, astfel că apare un maxim al acesteia, iar de tem-

peratura optimă corespunzătoare acestui maxim, în funcție de configurația reactorului și de viteza și tipul agitării, trebuie să se țină cont la o proiectare eficientă a acestor instalații.

Modelul real al reactoarelor cu agitare se poate determina și independent de substanțele specifice care vor circula prin ele.

Una din metode este cea cu trasori. S-au făcut experiențe cu propilenă, ca trasor, și heliu, ca eluent, într-un reactor dinamic în fază gazoasă [82].

Raportul dintre concentrația trasorului la ieșire, și la intrare în reactor, s-a raportat la variabilele geometrice și tehnologice (timpul de staționare, debitul și turația agitatorului). S-au formulat trei modele pentru reactor: zonă cu agitare perfectă și zonă de scurt-circuit, zonă cu agitare perfectă și zonă stagnantă, zonă cu agitare perfectă, zonă de scurt-circuit și zonă stagnantă.

Concordanța maximă a modelului regresional cu datele experimentale, s-a stabilit prin testele statistice de semnificație, cum sînt testele *t* a lui Hoel și Student, testul F al lui Fisher și testul lui Williams și Kloot. Discriminarea statistică a permis stabilirea modelului de curgere în tipul de reactor studiat: acela corespunzător unei zone cu agitare perfectă și unei zone stagnante.

Numeroase au fost programele de calcul destinate proiectării cuptoarelor tubulare pentru piroliză hidrocarburilor [13]. S-au luat în considerare două tipuri de parametri de proiectare: mărimi care condiționează tipul produsului obținut și mărimi care condiționează dimensiunile constructive.

În prima categorie s-au considerat:

— tipul hidrocarburilor alimentate, în ceea ce privește influența lor asupra selectivității și vitezei de reacție;
— timpul de staționare la temperatura de cracare;
— temperatura de cracare;
— raportul abur de diluare/hidrocarbură;
— presiunea la ieșire din cuptor;
— pierderea de presiune pe țeavă.

Construcția cuptorului este condiționată de debitul de hidrocarburi, lungimea totală a țevilor, diametrul acestora și temperatura maximă la peretele țevii. Randamentul în produs util s-a exprimat ca o funcție de natura produsului, conversia totală, temperatura la ieșirea din cuptor și presiunea parțială a hidrocarburilor.

Volumul specific variind cu temperatura, deci în lungul țevii, programul de calcul recalculează iterativ timpul real de staționare, pierderea de presiune reală și conversia, pentru porțiuni incrementale de țeavă. Același program poate fi utilizat, fie pentru simulare, fie pentru proiectare. În primul caz, se calculează profilul de temperaturi pe țeavă, simulînd conversia pe un tub cu lungime fixată. În cazul proiectării, se calculează profilul încărcării termice și lungimea reactorului tubular pentru o conversie cerută la ieșire. Programul permite optimizarea dimensiunilor cuptorului. Pentru un produs de alimentare dat și o compoziție dată a gazelor de cracare, timpul de staționare este fixat de la început; calculul optimal al țevilor urmărește determinarea debitului de alimentare, al lungimii și diametrului țevilor, dacă pierderea de presiune maximă și temperatura maximă a peretelui țevii constituie restricțiile

problemei. Soluția optimă este varianta de proiect care rezultă pentru un raport minim între greutatea țevii și debitul de hidrocarburi.

Astfel de studii oferă cunoștințe detaliate proiectanților și tehnologilor, permițînd alegerea optimă a tipurilor constructive ale reactoarelor, modificarea acestora sau includerea anumitor corecții de calcul, în funcție de detaliile constructive.

2.3.1.4. *Modelarea utilajelor diverse*

Odată cu succesele obținute în modelarea coloanelor de fracționare-distilare, a utilajelor de transfer termic și a reactoarelor chimice, și odată cu eficiența economică a programelor automate de proiectare a acestor utilaje, metodologiile de analiză, modelare și optimizare au fost extinse și la alte utilaje utilizate în mod frecvent în industria chimică.

Cu ajutorul tehnicilor hibride de simulare s-au studiat sistemele de reglare ale unei instalații de abur [84], determinînd variațiile de presiune ale aburului la modificările debitului de combustibil. La proiectarea unor astfel de utilaje este deosebit de important să se țină cont de domeniile de stabilitate ale modelului, deoarece în condițiile unor consumuri variabile, pot apare încărcări mici, care corespund unor domenii de instabilitate dinamică a utilajelor.

Pentru un calculator ZAM-41 s-a elaborat un program de calcul al unui cuptor rotativ, destinat calcinării sulfatului bazic de aluminiu, în tehnologia obținerii trioxidului de aluminiu [25]. Relațiile cinetice și bilanțurile au fost descrise de 22 de ecuații diferențiale ordinare, reduse în final la 5 ecuații independente. Modelul a fost completat cu un set de ecuații algebrice pentru parametrii dependenți de spațiu și un set de condiții limită.

S-au elaborat modele matematice pentru cele mai diverse tipuri de uscătoare. Se menționează un model semiteoretic al uscării cu viteză constantă într-un pat de granule și condiții inițiale uniforme de uscare [86]. Corectitudinea modelului a fost confirmată de concordanța calculelor cu datele experimentale obținute pentru uscarea cu abur supraîncălzit, aer și amestec aer-abur supraîncălzit. Pe baza acestui model, condițiile de operare au fost optimizate cu ajutorul unor metode statice, ținînd cont de restricțiile de inegalitate referitoare la raportul dintre capacitatea maximă de uscare a agentului și suprafața patului și la conținutul local maxim permis de umiditatea în pat. Tot o funcție-obiectiv neliniară se formulează și se rezolvă și într-o altă aplicație cu ajutorul unui algoritm diferențial [87].

Programele de simulare digitală a sistemelor de ecuații diferențiale care descriu transferul termic și de masă, au fost utilizate la calculul uscării solidelor cu aer fierbinte [88]. Se menționează de asemenea modelarea unui uscător cu bandă [89] și reproiectarea optimizată a unui uscător pneumatic, pe baza prelucrării electronice a datelor obținute pe o stație pilot [90].

Pentru calculul proceselor de mărunțire prin impact s-au utilizat la început modelele stohastice [91]. Pornind de la ecuația simplă a bilanțului energetic la spargerea unei granule și cu ajutorul unor presupuneri simplificatoare, utilizînd metode de calcul statistic, se găsește o ecuație de regresie pentru func-

ţia de densitate a distribuţiei diametrelor granulelor. Pentru procesele continue de măcinare, modelele discontinue pentru şarje sau cuplat cu un spectru de distribuţie a timpilor de staţionare. Relaţiile statistice obţinute permiteau o îmbunătăţire a reglării, însă nu ofereau nici un fel de explicaţii, cu privire la fenomenele mecanice din mori. O proiectare sau o simulare, pornind de la ele, nu era posibilă.

Introducerea spectrelor de distribuţie a timpilor de staţionare este justificată doar dacă coeficienţii de transport prin convecţie şi difuzie sînt independenţi de mărimea granulelor. În realitate însă aceştia variază, şi numai ţinînd cont de această variaţie se poate determina distribuţia granulometrică a produsului într-un punct oarecare din moară. Pentru cazul general, modelul teoretic constă dintr-un sistem de ecuaţii diferenţiale parţiale de ordinul II [92]. Modelul permite calculul predictiv al gradului de umplere, al distribuţiei materialului, de-a lungul axului morii, al compoziţiei granulometrice locale şi a produsului final, cunoscînd debitul şi distribuţia granulometrică a produsului nemăcinat.

Informaţii importante pentru proiectanţii proceselor de schimb ionic au furnizat studiile numerice ale acestora. În urma unui studiu efectuat pe baza datelor obţinute pe un pat mobil de Amberlite IR-120 (H+), s-a putut stabili că starea staţionară a concentraţiei în lichidul de ieşire, este o funcţie doar a raportului dintre viteza curgerii lichidului şi cea a răşinii. Pentru regimul tranzitoriu, durata necesară pentru stabilirea regimului staţionar s-a dovedit a fi de 130—400 ori mai mare decît timpul de staţionare al lichidului în coloană, crescînd cu descreşterea raportului debitelor de curgere [93].

Alte simulări pe calculator s-au făcut pentru procesele ciclice în pat fix şi sisteme binare şi ternare [94]. Fenomenele cromatografice în schimbul de ioni au fost descrise fie de modele dinamice, unde se consideră simultan, atît legile de conservare a speciilor într-o lungime dată a coloanei, cît şi legile cinetice de difuzie, fie de modelele statice în care se consideră că echilibrele răşină-solvent se stabilesc incremental. Programele scrise în FORTRAN pentru calculatoarele IBM-1130, UNIVAC-1106 şi 1108 au permis calculul predictiv al performanţelor acestor utilaje, prin simularea fronturilor cromatografice [95].

La modelarea matematică a unui filtru rotativ în regim staţionar de funcţionare, s-a pornit de la ecuaţia lui Darcy. Pentru volumul de filtrat, V, şi presiunea de filtrare, p, s-au găsit ecuaţii de tipul:

$$V^2 = a \cdot p - b \cdot V^c$$

pentru diferite rezistenţe ale filtrului.

Cantitatea de substanţă solidă în filtrat, C_F, s-a corelat cu grosimea turtei, H:

$$C_F = a_1 + b_1 \cdot \exp(-c_1 H);$$

Cunoscînd proprietăţile de funcţionare ale unui anumit tip constructiv de filtru, proprietăţile suspensiei şi ale substanţei solide din suspensie, s-au putut calcula predictiv unele performanţe ale filtrului cum ar fi: cantitatea de turtă uscată, coeficientul de umiditate al acesteia, cantitatea de filtrat şi conţinutul de solid în acesta.

În ultimul timp s-au făcut progrese mari în domeniul modelării proceselor de filtrare, iar în 1974, la al XI-lea Seminar MEDA, din R.S. Cehoslovacă, s-a expus simularea pe calculator a unei baterii de 12 filtre sub presiune [97].

Studii de curgere a pulberilor, cu ajutorul tehnicilor de calcul electronic, au permis găsirea unor soluții îmbunătățite la proiectarea buncărelor [98].

La sfîrșitul anului 1972, s-a semnalat apariția unei noi concepții în proiectarea utilajelor de dimensiuni mari [99]; recipiente, reactoare și cuptoare, cu sau fără manta, cu sau fără izolație cu căptușeli interioare din cauciuc, grafit, materiale ceramice sau cimenturi antiacide. Pînă atunci aceste utilaje se proiectau empiric, utilizînd cîteva relații matematice doar pentru verificări. Programele de calcul automat au permis pe lîngă o dimensionare corectă, și o optimizare a acestor utilaje, prin minimizarea costurilor materialelor. Programele au permis un calcul riguros al profilelor de temperatură prin straturi multiple și al tensionărilor, respectiv al comprimărilor acestora.

Desigur că elaborarea unor programe generale de calcul este eficientă pentru institutele de proiectare sau de tehnologie specializate, nu și pentru centre de calcul mai mici din cadrul întreprinderilor chimice. Pe de altă parte, acestea dispun însă în general de programe mai mici, utilizate frecvent în întreprinderea respectivă. Unele din cele mai des întîlnite programe „utilitare" sînt acelea de calcul al ventilelor de reglare și al diafragmelor de măsurare a debitelor. Ele se utilizează atît de către atelierele de proiectare din întreprinderi, cît și de către cele din institutele de proiectare pentru automatizări. Aceste programe prezintă avantaje la volume mari de calcul, în proiectare, dar și la verificarea sau modificarea factorilor de scală al debitelor, la modificarea condițiilor de stare înainte și după ventilul de reglare sau diafragmă, care duc la schimbarea indicilor de vîscozitate [100]. Programele au ajuns la un grad avansat de generalitate putînd servi la dimensionarea acestor elemente atît pentru gaze, cît și pentru lichide sau abur.

2.3.1.5. *Optimizarea proiectării a instalațiilor chimice*

Din motive economice, capacitățile mari de producție din industria chimică sînt astăzi concentrate în imense grupuri și complexe chimice și petrochimice care cuprind de la cîteva zeci la cîteva sute de instalații de producție cu cele mai diverse profile, uzine de utilități și centrale energetice. Se tinde de asemenea spre proiectarea unor capacități industriale tot mai mari, deoarece în marea lor majoritate, desfacerea produselor de mare tonaj nu constituie o restricție, iar gradul de valorificare al produselor secundare a crescut în mod considerabil. La început, calculatoarele au fost utilizate în proiectarea uzuală a utilajelor, iar mai recent, programe speciale permit optimizarea lor, încă din faza de proiectare. Apar cel puțin două probleme majore, legate de această evoluție a dezvoltării industriei chimice. Prima se poate formula în felul următor: care este capacitatea optimă a unei instalații individuale, care corespunde obținerii unui beneficiu maxim, și peste care efectul material al oprirlor neplanificate depășește efectul creșterii beneficiilor?

A doua problemă care se cere rezolvată este următoarea: conduc capacitățile optime proiectate pentru instalațiile individuale la compatibilitate?

Sau: care sînt capacităţile instalaţiilor tehnologice individuale care să ducă la obţinerea unor beneficii maxime de pe urma interconectării complexe a instalaţiilor? Chiar şi din modul de formulare reiese că este necesară aplicarea unor tehnici de optimizare pentru soluţionarea acestor probleme, iar din complexitatea lor, rezultă ca singura posibilitate, rezolvarea acestora pe calculatoare electronice.

Recent s-au trecut în revistă toate etapele unei proiectări complete, în care aceste echipamente au fost aplicate cu succes [101]:

a) proiectarea preliminară (documentare, analiza pieţii, determinări de amplasamente, calcule de eficienţă);

b) elaborarea specificaţiilor tehnice:

— ingineria de bază (calcule tehnologice, bilanţuri de materiale şi energie, dimensionarea tehnologică a echipamentelor);

— ingineria de detaliu (dimensionarea mecanică a utilajelor şi a conductelor, calculul preţurilor de execuţie, alegerea materialelor, elaborarea desenelor izometrice pentru conducte, elaborarea schemelor de montaj şi a specificaţiilor de execuţie, elaborarea instrucţiunilor de operare la pornire, exploatare şi oprire);

c) documentaţia economică (calcule comerciale şi evidenţa plăţilor, termenelor şi comenzilor);

d) urmărirea execuţiei prin algoritmi bazaţi pe drumul critic.

Desigur că marile avantaje ale programelor automate de calcul constau în rapiditatea execuţiei lor, în creşterea siguranţei şi a validităţii datelor, precum şi în faptul că erorile scad monoton, căci cele diagnosticate odată, nu se mai repetă. Singurul dezavantaj al utilizării acestora, constă în pericolul apariţiei unor erori în program, care pot trece neobservate, deşi ele s-ar observa la calculul manual. Desigur că acest risc se poate elimina şi există astăzi o multitudine de programe modulare integrate, destinate proiectelor mari.

Unul din acestea este „Process Compiler" al firmei Uhde, pentru calculul bilanţurilor de energie şi de materiale în instalaţii independente, cuplat cu un compilator de date fizico-chimice.

Algoritmii de calcul economic al sistemelor complexe au fost elaborate pe baza teoriei grafelor [102]. Pentru proiectarea unităţilor petrochimice s-a elaborat sistemul de programe integrate PGGC, în cadrul căruia se elaborează bilanţurile, se dimensionează utilajele şi se tipăresc şi parametrii de operare, reţete optimizate de amestecuri de benzine şi altele [103]. Una din tehnicile cele mai răspîndite de optimizare a capacităţilor de producţie din cadrul rafinăriilor este programarea liniară. Un astfel de model permite şi planificarea investiţiilor, şi chiar a strategiilor de exploatare, fie pe baza prescripţiilor zilnice [104]. Desigur că utilitatea aplicării programării liniare creşte cu cît producţia este mai flexibilă. Tocmai din această cauză această tehnică de optimizare a fost aplicată la bilanţurile de abur, unde restricţiile modelului pot varia planificat (de exemplu: sezonier) sau neplanificat, cu o dinamică foarte ridicată [105].

În majoritatea cazurilor, în industria chimică apare posibilitatea oportunităţii unor extinderi ale instalaţiilor existente. Optimizarea proiectării acestora s-a putut face prin simularea pe calculatoarele electronice ale efectelor lor globale. În alte cazuri este necesară simularea comportării dinamice a

unor grupuri de utilaje sau instalații, în vederea elaborării unor decizii de conducere. Comportarea dinamică a instalațiilor individuale este descrisă prin sisteme de ecuații diferențiale. Simularea se face prin programe generale, cum este de exemplu „DYNSYS" [106]. În acesta, se utilizează un algoritm de integrare Adams—Moulton—Shell. Pentru evaluarea economică a proceselor chimice proiectate și pentru estimarea investițiilor și a indicatorilor tehnico-economici s-a elaborat un program, denumit „EFFECT" (Economic Feasibility via Forecasting, Estimating and Cash Flow Techniques"), care permite efectuarea unor studii de „sensibilitate" deosebit de utile la nivel de conducere [107].

Societatea Monsanto utilizează un alt program, „FLOWTRAN" destinat calculelor de proiectare, de extindere, cît și studiilor economice [108]. Pachetul de programe este organizat pe șase tipuri de rutine:

— blocuri de modele ale operațiilor unitare;
— blocuri de dimensionare și estimare a prețurilor utilajelor;
— blocuri de control care modifică parametrii pentru a atinge performanțele specificate;
— blocuri de convergență pentru calculul recirculărilor;
— blocuri de raportare pentru sistematizarea datelor de ieșire;
— bloc special pentru programele utilizatorilor.

Programul permite calculul proprietăților fizico-chimice ale amestecurilor ideale și neideale, corelări de date experimentale (cum sînt datele de echilibru lichid-vapori sau punctele de fierbere) avînd acces la o bază de date pentru 200 de componenți.

Desigur că prima necesitate a programelor de optimizar a instalațiilor încă din faza de proiectare a fost cea de maximizare a performanțelor lor [109]. Imediat însă au urmat programele de minimizare a cheltuielilor de investiții, deoarece cele două extreme nu coincid obligatoriu [110]. S-au întocmit studii foarte aprofundate care au demonstrat că principalele avantaje ale programelor de tipul celor enumerate mai sus, constau din:

— reducerea timpului de calcul;
— crearea unor baze de date și metodologii solid fundamentate;
— obligativitatea de reactualizare în permanență a principalilor chei și indicatori utilizați în proiectare.

În faza de proiectare chiar dacă costurile absolute antecalculate nu au o precizie foarte mare, diferențele relative ale costurilor calculate prin două simulări sînt reale, ceea ce face posibilă luarea unor decizii logice, corecte [111].

Una din aplicațiile cele mai răspîndite ale calculatoarelor în industria petrochimică este calculul rețelelor de conducte pentru transportul și distribuția produselor petroliere gazoase sau lichide. Unul din procedeele de calcul utilizate și programate pe un calculator numeric, a fost elaborat de Daniel și Hall [112].

Aceste sisteme de programe se pot utiliza evident și în scopuri de similare, atunci cînd se urmărește modificarea, extinderea sau supraîncărcarea unor rețele de distribuție. Optimizarea traseelor se face minimizînd căderile de presiune și deci, cheltuielile de energie [113].

Elaborarea schemelor izometrice de montaj se fac astăzi într-o măsură tot mai largă, tot cu ajutorul calculatoarelor electronice și al echipamentelor periferice specifice.

Programele cele mai complexe elaborează scheme prevăzute cu note constructive și simboluri standardizate de cotare, listînd și materialele necesare aflate în stoc sau care trebuie aprovizionate, precum și calculele complete ale cheltuielilor de construcții-montaj [114].

Desigur că astfel de sisteme de programe generale se pot implementa doar pe calculatoare suficient de mari și cu acces la fișiere destul de voluminoase. Un program de acest tip a fost scris în COBOL și ASSEMBLER, pentru calculatorul IBM-360/30 cu 64 Kocteți memoria centrală [115]. El necesită două fișiere cu acces direct, unul pentru datele caracteristice materialelor de construcție, iar celălalt pentru elementele de desen. Ceea ce este interesant la această aplicație, este faptul că schemele izometrice nu sînt desenate cu un trasor $X-Y$, ci ele sînt afișate pe un ecran cu tub catodic, sînt fotografiate și apoi mărite și multiplicate. S-a adoptat această metodologie, deoarece este mult mai rapidă și permite multiplicări mai ușoare de executat.

Proiectarea complexelor industriale chimice și petrochimice și optimizarea lor a fost posibilă evident, doar concomitent cu elaborarea unor strategii tot mai eficiente de optimizare a macrosistemelor.

În principiu, teoria optimizării a fost abordată în două moduri [116]. Una din metodologii face abstracție de structura sistemului și utilizează programarea liniară sau tehnici de explorare a optimului. Aceste tehnici implică utilizarea simultană a tuturor variabilelor independente, ceea ce duce la timpi de calcul extraordinar de mari; uneori nici nu se pot rezolva probleme vaste în timp util și în mod eficient. Cel de-al doilea grup de metodologii de abordare a strategiilor de optimizare înlătură metodele de explorare și duce la aplicarea calculului variațional, a programării dinamice, a principiului maximului sau a principiului de descompunere, care, în urma modificărilor aduse, s-au putut aplica și la sistem tehnologice ramificate și cu recirculări.

Ceea ce este interesant însă pentru un inginer tehnolog sau un analist, este faptul că metoda de optimizare trebuie aleasă pentru fiecare caz în parte, ținînd cont de anumite reguli.

Este avantajos de a se alege metoda de optimizare cea mai corespunzătoare unei aplicații, ținînd cont, nu numai de latura calitativă a problemei, ci și de cea cantitativă, adică de anumite puncte de vedere matematice. În majoritatea cazurilor proiectarea necesită luarea în considerare doar a unui regim staționar optim și nu este necesară exploatarea zonei optime sau a regimurilor optime de tranziție, care ar solicita aplicarea programării în regim dinamic.

S-a propus clasificarea problemelor de optim în funcție de o serie de criterii, cum ar fi: nivelul, clasa, numărul gradelor de libertate, dimensiunea și gradul de dificultate al funcției-obiectiv, precum și numărul și tipul condițiilor de restricție [117].

— *Nivelul* caracterizează treapta de decizie a problemei de optim. Nivelele superioare conțin de obicei domenii de variație mai largi ale variabilelor independente sau funcții ale acestor variabile, care la nivele inferioare sînt considerate constante.

— *Clasa* este indicată de numărul ecuațiilor de bază, care descriu matematic complet problema.

— *Gradul* de libertate al problemei de optim indică numărul valorilor care se cer determinate la nivel optim pentru fiecare variabilă măsurată

în parte, pentru a determina univoc un regim tehnologic. Practic, acest indicator este dat de numărul treptelor unui proces.

— *Dimensiunea* funcţiei-obiectiv este dată de numărul variabilelor măsurate independente, care sînt conţinute în aceasta, în fiecare treaptă de optimizat.

— *Gradul de dificultate* al funcţiei-obiectiv este o măsură a eforturilor de calcul necesare rezolvării ei, pentru o combinaţie dată parametrilor.

— *Restricţiile* în calculul optimului sînt, fie de tip tehnologic sau chimic, fie de tip economic şi se pot formula ca inecuaţii ale modelului sau se pot include în funcţia-obiectiv cu ajutorul parametrilor Lagrange.

Metodele de explorare a maximului necesită calculul repetat al funcţiei-obiectiv pentru fiecare set de combinaţii ale variabilelor care interesează într-un caz oarecare. Aşa numitele „*metode factoriale*" utilizează adesea algoritmi de calcul care raţionalizează explorarea suprafeţei de răspuns, fie prin determinarea zonei de optim cu ajutorul unor reţele de valori calculate, fie pornind de la extremitatea unui triunghi, calculul următor făcîndu-se pentru valoarea exact opusă valorii celei mai necorespunzătoare din prima prelucrare (*metoda simplex*).

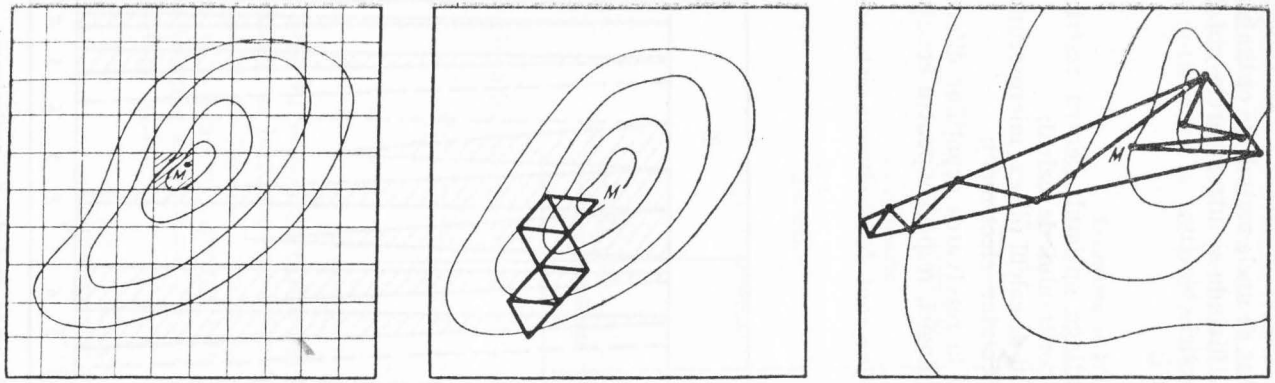
Metoda „*monofactorială*" explorează valoarea funcţiei-obiectiv prin modificarea succesivă, încă una cîte una, a parametrilor independenţi.

Spre deosebire de acest tip de metode de optimizare, cele analitice permit aplicarea metodelor de extremizare din calculul infinitezimal, deci presupun diferenţiabilitatea funcţiei-obiectiv. Calculul variaţional, de pildă, permite determinarea variaţiei a n-1 variabile tehnologice, în funcţie de a n-a variabilă dependentă, concomitent cu înglobarea unor condiţii-limită. Este vorba de cunoscuta metodă a multiplicatorilor lui Lagrange.

Utilizînd metode de rezolvare a ecuaţiilor integrale, funcţiile-obiectiv pot fi de asemeni optimizate, dacă variabila de optimizat se consideră limită liberă a integralei şi se stabileşte în aşa fel, încît aceasta din urmă să devină maximă.

În sfîrşit cu metodele de gradient („Hill Climbing"), optimizarea are loc prin ameliorarea iterativă, succesivă, a unor valori de bază alese intuitiv de-a lungul direcţiei creşterii funcţiei-obiectiv. Tehnicile numeroase propuse se deosebesc prin direcţiile de iteraţie, paşii acesteia, criteriile de terminare a iteraţiei şi prin modul în care se ţine cont de restricţii. Astfel, metoda pantei celei mai înclinate („Steepest ascent") utilizează direcţia perpendicularei pe linia de contur, iar metoda relaxaţiei (Relaxation), un unghi oarecare, dar care permite o îmbunătăţire a funcţiei-obiectiv. Pasul poate fi constant sau variabil, în funcţie de o metodă sistematică, de exemplu, de numerele Fibonacci (Fibonacci Search). Limitele pot fi respectate dacă paşii se aleg în lungul restricţiei (Ride the constraints), sau dacă la depăşirea acesteia se revine în domeniul permis de-a lungul unui vector ortogonal la restricţie (Hemstitching). În apropierea restricţiei, funcţia-obiectiv poate fi multiplicată cu o funcţie auxiliară care scade de la 1 la 0 în direcţia limitei de restricţie (Rosenbrock's Method).

O schiţare grafică a principalelor metode de gradient este dată în fig. 3



a) Metoda factorială

b) Metoda Simplex

c) Simplex bidimensional

f) Urmărirea restricțiilor (Ride the constraint)

e) Metoda „ajurării" (Hemstitching)

d) Metoda gradientului

Fig. 3. Ilustrarea principalelor tehnici de optimizare.

În fig. 4 se menționează domenii recomandate de aplicație a problemelor de optim, menționate anterior [117].

Pentru estimarea efortului de calcul solicitat de unele metode de optimizare au fost elaborate formulele din tabelul 4 utilizîndu-se următoarele notații:

S_m este gradul de dificultate al funcției-obiectiv;
m_i — numărul valorilor variabilei i;
n — gradele de libertate;
D — dimensiunea funcției-obiectiv;
p — probabilitatea cu care se atinge optimul, pentru restricții impuse, după un pas al algoritmului de calcul;
a — unitatea de măsură a efortului de calcul (de ex. microsecunde/operație simplă, pe un calculator electronic);
S_D, S_K — efortul de calcul variațional la rezolvarea ecuațiilor diferențiale pentru parametrii tehnologici, respectiv pentru ecuațiile de bază;
π — factor de suplimentare care ține cont de rezolvarea sistemelor de ecuații diferențiale;
Δs — pasul de iterație.

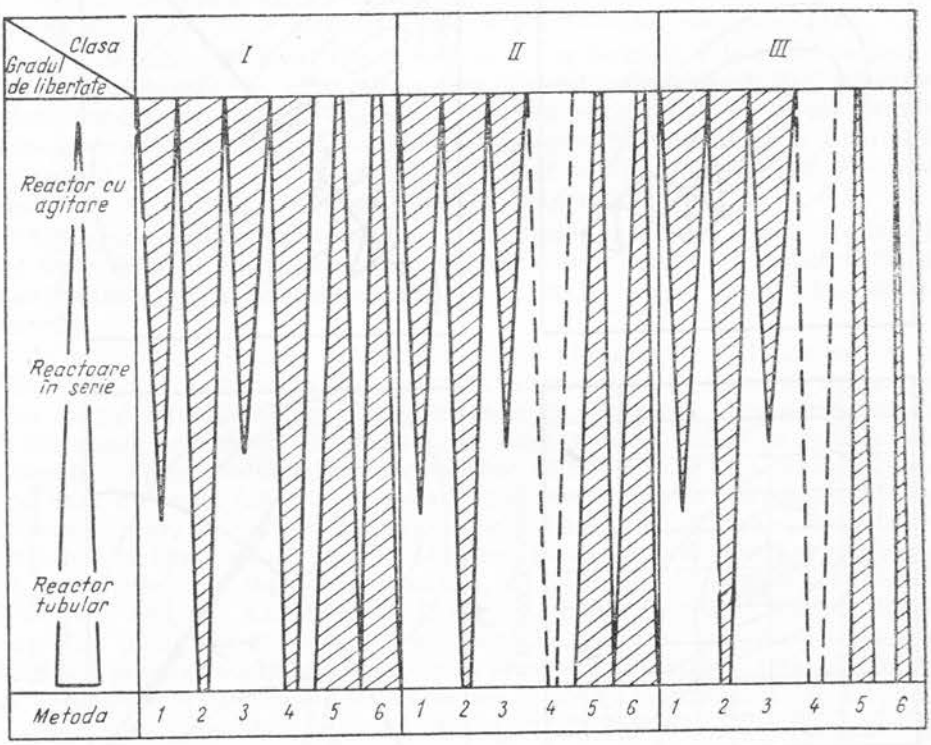


Fig. 4. Domenii recomandate de aplicare ale unor metode de optimizare:
1 — metoda factorială; 2 — metoda pantei celei mai înclinate; 3 — metoda monofactorială; 4 — programarea dinamică; 5 — calculul variațional; 6 — metoda ecuațiilor integrale.

Autorii lucrării menționate [117] au exemplificat valabilitatea criteriilor propuse de apreciere și selectare a metodelor de optimizare la proiectarea optimă a unui sistem de reactoare înseriate pentru obținerea furfurolului din xiloză. Exemplul permite și o expunere a modului de abordare a tehnicilor de optimizare la un proces chimic.

Tabelul 4

Estimarea efortului de calcul pentru optimizare

Metoda	Relația de determinare a efortului de calcul, A
Metoda factorială	$A_F = a \cdot \frac{1}{p} \cdot S_M \cdot m_i^{nD}$
Programarea dinamică	$A_{DP} = \cdot \frac{1}{p} \cdot S_M \cdot n \cdot m_i^D$
Metoda monofactorială	$A_{EF} = a \cdot \frac{1}{p} \cdot S_M \cdot n \cdot D \cdot m_i$
Calculul variațional	$A_V = a \left[\frac{1}{p} \left(\sum_1^D S_D + \sum_1^k S_k \right) \cdot n + S_M \right] \cdot \pi$
Metoda pantei celei mai înclinate	$A_{SA} = a \cdot \frac{1}{p} \cdot n \cdot \sum_1^D (S_D + S_M) \cdot \frac{1}{\Delta S}$

Mecanismul de reacție propus poate fi schițat astfel:

$$\underset{(X)}{\textit{xiloză}} \xrightarrow{k_1} \textit{produs intermediar} \xrightarrow{k'_1 (\geqslant k_1)} \underset{(F)}{\textit{furfurol}} \xrightarrow{k_3} \textit{rășini}$$

$$\textit{furfurol} \xrightarrow{k_2} \textit{produs de condensare}$$

Pentru separarea furfurolului din amestecul de reacție încă din faza de formare, se introduce un solvent și atunci W este constanta de repartiție care depinde de raportul dintre cantitatea de solvent și cantitatea de rafinat. Cu k_x s-a notat raportul k_2/k_1.

Vitezele de formare a furfurolului, respectiv, de consum a xilozei se pot formula astfel:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{k_1 \cdot X}{1 + k_x F/W} - \frac{k_1 - k_x \cdot X \cdot F/W}{1 + k_x F/W} - k_3 F/W$$

$$\frac{dX}{dt} = -k_1 X$$

unde evident: k_1, k_x și k_3 sînt funcții exponențiale cunoscute ale temperaturii T.

Dintr-o proiectare preliminară a rezultat că sînt necesare trei reactoare identice în serie, care să permită un timp de staţionare de 120 de minute la 150°C, obţinîndu-se prin extracţie cu tetralină, un randament de 62%, la un preţ de cost determinat în proporţie de 60% de preţul xilozei. De aici concluzia, că maximul se atinge cînd conversia xilozei în furfurol este maximă, acest regim corespunzînd şi condiţiei de minimizare a preţului de cost.

La nivelul inferior urma să se varieze temperatura între 140° şi 180°C, concentraţiile iniţiale şi valoarea W fiind date iar timpul maxim de staţionare fiind 120 de minute.

Problema de optim se poate deci clasifica într-o problemă de clasa a doua (după numărul de ecuaţii de bază), cu trei grade de libertate (corespunzătoare celor trei reactoare), funcţia-obiectiv avînd dimensiunea 2, deoarece se urmăreşte optimizarea timpului de staţionare şi a temperaturii de reacţie.

Din schema mecanismului şi valorile constantelor cinetice se pot trage o serie de concluzii, unele contradictorii cu altele, dar care duc la concluzia, că limitarea timpului total de staţionare la 120 de minute nu va duce probabil la optimul de eficienţă economică.

Pentru bilanţul de furfurol la ieşirea din cel de-al treilea reactor, F_E, se obţine o funcţie de tipul:

$$M=f(T_3,\ \tau_3,\ T_2,\ \tau_2,\ T_1,\ \tau_1),$$

după înlocuirea succesivă a parametrilor din zonele anterioare, expresia constituind funcţia-obiectiv pentru optimizarea prin metoda factorială. Se calculează funcţia-obiectiv pentru cîte 5 valori pentru variabilele T_1, T_2, T_3, τ_1, τ_2, şi τ_3, respectînd restricţiile impuse, iar la sfîrşit, în jurul combinaţiilor de valori care dau valoarea cea mai mare a lui M, se mai pot face cîteva rulări cu valori apropiate de acestea.

În cazul aplicării programării dinamice nu se poate utiliza expresia lui $M=F_E$, de pildă, sub forma:

$$M=f(T_N,\tau_N)=Max\sum_1^3 F_N-F_{N+1};$$

deoarece trebuie să se ţină cont de dependenţele $F=f_1(T,\tau)$ şi $X=f_2(T,\tau)$. O formulare de acest gen ar permite un consum nelimitat de xiloză în fiecare reactor, ceea ce nu este posibil. Acest consum trebuie deci înglobat în funcţia-obiectiv prin raportarea formării furfurolului la conversia xilozei. Se obţine în final:

$$f_N(T_N,\tau_N)=Max\sum_1^3\frac{F_N-F_{N+1}}{X_{N+1}-X_0}=Max\left\{\frac{F_N-F_{N+1}}{X_{N-1}-X_0}+\frac{X_N-X_0}{X_{N+1}-X_0}f_{N-1}\right\}=$$

$$=Max\left\{\frac{k_1\cdot\tau_N\cdot X_n/(1+k_x\cdot F_N/W)+\tau_N\cdot k_x\cdot F_N/W-k_1\cdot k_x\cdot X_N\cdot F_N/W(1+k_xF_N/W)\tau_N}{X_N(1+k_1\cdot\tau_N)-X_0}+\right.$$

$$\left.+\frac{X_N-X_0}{X_{N+1}-X_0}f_{N-1}\right\}.$$

Această formă a funcţiei-obiectiv nu duce însă la maximizarea randamentului de furfurol, ci al selectivităţii globale, ceea ce modifică scopul problemei.

Pentru valoarea conversiei finale se presupune o valoare oarecare și se calculează selectivitatea și funcția-obiectiv f_I pentru valori T_I și τ_I presupuse. Cu f_I și valorile F_I și X_I calculate din selectivitate, se calculează similar T_{II} și τ_{II} și așa mai departe.

Pentru metoda monofactorială se poate utiliza ca funcție-obiectiv, expresia formulată la aplicarea metodei factoriale.

În cazul calculului variațional, pentru funcția-obiectiv se deduce expresia conversiei de furfurol obținute într-o treaptă de reacție, din bilanțul de furfurol. Condiția secundară G este ecuația de bilanț pentru consumul de xiloză într-o treaptă:

$$G=[X(n)-X(n-1)]+k_1(T)\cdot\tau(n)\cdot X(n)=0.$$

Din M și G se obțin funcția lui Lagrange care se diferențiază în funcție de $T(n)$ și $\tau(n)$:

$$\frac{\partial F}{\partial T(n)}=\frac{\partial M}{\partial T(n)}+\lambda(n)\cdot\tau(n)\frac{\partial(k_1\cdot X(n))}{\partial T(n)}=0;$$

$$\frac{\partial F}{\partial \tau(n)}=\frac{\partial M}{\partial(k_1\cdot X(n)}+\lambda(n)\cdot r(n)=0;$$

în care:

$$\lambda(n-1)=\left\{\delta-\tau(n)\frac{\partial(k_1\cdot X(n))}{\partial X(n)}\right\}\lambda(n); \qquad r(n)=k_1\cdot X(n);$$

$$\lambda_n=\delta M/\delta X_E; \qquad \delta=\text{dispersia.}$$

Ecuațiile se rezolvă simultan, verificîndu-se la sfîrșit dacă sînt respectate condițiile de concentrare inițială.

Funcția-obiectiv formulată în cazul metodei factoriale se poate utiliza și în cazul utilizării metodei pantei celei mai înclinate.

Calculul iterativ se face pe baza relației:

$$F_3(\text{nou})=F_3(\text{vechi})+\frac{\partial F_3}{\partial \tau_1}d\tau_1+\frac{\partial F_3}{\partial T_1}dT_1+\frac{\partial F_3}{\partial \tau_2}d\tau_2+\ldots.$$

Pentru ușurința calculelor se preferă utilizarea diferențelor finite de tipul:

$$\frac{\partial F_3}{\partial \tau_1}=\frac{\Delta F_3}{\partial \tau_1}=\frac{F_3(\tau_1+\Delta\tau_1)-F_3(\tau_1)}{\Delta\tau_1}$$

care se obțin ușor din bilanțurile de materiale.

Aprecierea efortului de calcul s-a făcut pe baza formulelor amintite anterior și aceasta crește în ordinea: panta cea mai înclinată (12 minute pe un calculator IBM-650), metoda factorială simplificată (17 minute), metoda monofactorială (2 ore și 10 minute), programarea dinamică (6 ore) și calculul variațional. Metoda factorială a dus la concluzia că randamentul global poate fi mărit la 71%, dacă se lucrează la timpi de staționare diferiți și anume, descrescători, în cele trei reactoare, cu condiția menținerii totodată a unui profil crescător de temperaturi în acestea. Randamentul maxim, de 78%, se poate obține în

reactoare identice, la temperaturi profilate, însă mai joase și la un timp total de staționare mai mare.

Cu excepția programării dinamice care nu a dus la concluzii utile, dată fiind necesitatea de a formula diferit funcția-obiectiv, toate metodele au dus la necesitatea de a diferenția profilul de temperaturi pe cele trei reactoare, chiar dacă se respectă distribuția identică a timpilor de staționare și restricția: $\tau_1+\tau_2+\tau_3 \leqslant 120$ de minute.

Problema de optim se poate rezolva evident și la un nivel superior de decizie. În acest caz se introduc variabile noi: cheltuielile de energie termică, variația constantei de repartiție, W, a concentrației catalizatorului, a timpului total de staționare și a concentrației inițiale a xilozei.

În industria chimică și în special în proiectare, unele din metodele cele mai des utilizate din cele menționate anterior, sînt cele derivate din metoda Simplex a lui Spendley. Aceste metode derivate au fost elaborate în scopul de a putea ține cont de restricțiile implicite și/sau explicite, caracteristice cazurilor practice din industria chimică și sînt cunoscute sub denumirea de „metode Complex", prima extindere, a lui Box, datînd din 1965. Umeda a perfecționat metoda, mărind convergența ei printr-un procedeu special, aplicat la proiectarea optimală a unui sistem de absorbție-desorbție [44], menționată la începutul capitolului.

Probleme foarte complexe de proiectare sînt cele de optimizare a cheltuielilor de producție pentru instalațiile complexe.

Una din metodele recomandate în aceste cazuri, este optimizarea cu ajutorul funcțiilor de costuri închise. Acestea au avantajul, că pot fi elaborate după anumite reguli.

În general, pentru funcția de costuri K se poate formula expresia [118]:

$$K=\frac{K^*}{P\cdot t_A}=\frac{1}{P\cdot t_A}\left[\Sigma K^*_{fix}(x_1,\ x_2\ldots x_n)+\Sigma K^*_{var}(x_1,\ x_2\ldots x_n)\right]$$

în care:

K^* sînt cheltuielile totale pentru funcționarea instalației în toată perioada de funcționare;

P — producția orară, (k_g/h);

t_A — perioada de amortizare a instalației (ore).

Cheltuielile notate cu K^* se compun din cheltuieli fixe, K^*_{fix} și variabile, K^*_{var}, care sînt funcțiile mărimilor tehnologice și pot fi descompuse la rîndul lor:

$$K^*_{fix}(x_1,\ x_2\ldots x_n)=C_{fix}\cdot[f(x_1,\ x_2\ldots\ldots x_n)]^a$$

unde: $f(x_1,\ x_2\ldots\ldots x_n)$ reprezintă o măsură semnificativă a dimensiunilor utilajului, iar C_{fix} și a sînt constante.

De obicei, $a<1$ și este denumit coeficient de degresie, caracterizînd creșterea subproporțională a costurilor utilajelor cu dimensiunea lor.

Pentru cheltuielile variabile, în special cele de energie și de materii prime, se poate formula expresia:

$$K^*_{var}(x_1,\ x_2\ldots\ldots x_n)=C_{var}\cdot g(x_1,\ x_2\ldots\ldots x_n)\cdot t_B$$

unde: $g(x_1, x_2 \ldots . x_n)$ este consumul orar;
C_{var} — costul unitar specific;
t_B — durata previzibilă de funcționare a instalației.

Metoda constă de fapt, din elaborarea unor corelații de tipurile amintite pentru fiecare cost în parte, în funcție de variabilele tehnologice. Numărul acestor variabile independente, x_i, este foarte greu de stabilit de la început, însă după postularea funcțiilor de costuri, ea poate fi determinată, ca diferență dintre numărul variabilelor cuprinse în acestea și numărul restricțiilor independente, care au de obicei forma unor ecuații de bilanț de materiale și de entalpie sau a unor relații de echilibru chimic.

Calculul de optimizare necesită un efort diferit, în funcție de numărul de variabile și de tipul corelațiilor funcționale.

Desigur, că în cazul unei singure variabile independente, funcția K se diferențiază, iar anularea derivatei permite stabilirea lui x_{optim}.

Dacă expresia lui K este complicată, ea se minimizează iterativ.

Pentru mai multe variabile $x_i(i=1,2 \ldots . n)$ și o funcție K derivabilă, din relațiile:

$$\frac{\partial K}{\partial x_1} = \frac{\partial K}{\partial x_2} = \ldots = \frac{\partial K}{\partial x_n} = 0;$$

rezultă un sistem de ecuații cu soluții $x_1(\text{opt})$, x_2 (opt) . . . $x_n(\text{opt})$.

În cazurile în care K este exprimată prin funcții deosebit de complicate cu un număr foarte mare de variabile, se pot aplica doar metode iterative de tipul celor amintite anterior [117]. Dacă există limite tehnologice ale variabilelor, de asemeni nu se pot aplica decît metodele amintite. Autorii [118] prezintă proiectarea unor instalații de obținere a apei desalinate, prin evaporarea apei de mare, în două variante tehnologice.

Metoda funcțiilor de costuri închise a permis proiectarea optimă și a unei instalații de polimerizare a etilenei la presiune înaltă [119]. Drept variabile de optimizare s-au considerat debitul de etilenă, timpul de staționare în reactorul autoclav, presiunea, temperatura și diametrul interior al reactorului, precum și concentrațiile inițiale ale promotorului și ale inerților. Cu ajutorul relațiilor formal-cinetice s-au scris bilanțurile de materiale în jurul reactorului. Pentru bilanțurile de energie termică s-au utilizat expresii parametrice, deduse prin regresii, din diagrame de entalpie. Consumurile de energie electrică ale utilajelor dinamice s-au estimat prin corelații găsite în normativele de proiectare.

Funcția de costuri închisă pentru toate fazele procesului (compresie, reacție, răcire, detentă), s-a calculat pentru variații succesive ale parametrilor tehnologici, printr-o metodă de explorare. Concluziile au fost deosebit de importante și valabile nu numai pentru acest caz. S-a demonstrat că un regim tehnologic neoptimizat poate duce la pierderi materiale neașteptat de mari. Pe de altă parte, prin simularea funcției de costuri s-a putut observa, clar, că costurile de producție minime nu se obțin în condițiile tehnologice corespunzătoare producției maxime.

Concluzii similare în ceea ce privește pierderile materiale neașteptat de mari în cazul proiectării unor instalații, pentru alte condiții, decît cele de eficiență economică maximă, au fost menționate și de alți autori.

Este mai ales cazul instalațiilor foarte mari, cum sînt cele de amoniac, care au fost proiectate după anul 1960, cînd cerințele de îngrășăminte chimice au solicitat compensarea producției de amoniac, pierdută prin trecerea consumatorilor de la gaze de cocserie la gaze naturale. Calculatoarele electronice au fost utilizate cu avantaje considerabile la calculul bilanțurilor, al utilajelor și al cheltuielilor de producție, întreținere și investiții [120, 121].

Fără a intra în amănunte, este semnificativ faptul, că numai calculul fluxurilor, într-una din aplicații a implicat rezolvarea simultană a 84 de ecuații. Pînă și la construcția uzinei s-a utilizat o tehnică clasică de optimizare: metoda drumului critic [122].

Un alt exemplu care demonstrează necesitatea optimizării proceselor încă din faza de proiectare, este cel a unei instalații de sinteză a acroleinei, prin oxidarea propilenei [123]. Procesul se compune dintr-o fază de reacție, una de absorbție și una de distilare.

Este evident că creșterea producției este condiționată de mărirea constructivă a reactorului, însă limita optimă a acestuia, dincolo de care cheltuielile de construcție și de energie pentru coloanele de absorbție și distilare duc la creșterea costului, nu se poate stabili manual.

Desigur că în proiectare, în general, se pornește de la modelele cinetice ale proceselor și de la cele teoretice ale reactoarelor, deși acestea rareori reflectă fidel viitoarea comportare a instalației. În schimb, cînd se proiectează instalații pe baza altora similare, aflate în funcțiune, modelele statistice pot fi uneori mult mai eficiente. Se menționează de pildă proiectarea unei instalații de oxidare a ciclohexanului pornind de la ecuații regresionale, prin care s-a corelat randamentul cu parametrii tehnologici ai unei instalații existente [124]. Acestea au fost utilizate apoi în calculul valorii totale a cheltuielilor de producție, stabilind o variantă optimă de proiect prin minimizarea investiției, ținînd cont și de termenul de recuperare al acesteia.

Exemple similare sînt extrem de numeroase, iar o trecere în revistă a principalelor procese optimizate în faza de proiectare este menționată în tabelul 5.

Din cele cîteva aplicații menționate anterior s-a putut observa, că independent de tipul instalațiilor care urmează a fi proiectate și independent de tehnicile de optimizare utilizate pentru rezolvarea funcției-obiectiv cu caracter economic, problema de optim presupune cunoașterea bilanțurilor de materiale și de energie în instalațiile respective. Ori, de cele mai multe ori, formularea bilanțurilor în instalații complexe, cu mai multe alimentări, recirculări și purjări este ea însăși o problemă de optimizare care ar putea fi considerată și ca problemă de maximizare a convergenței și minimizare a iterațiilor implicate în aceste calcule. Primele echipamente de calcul care au permis tehnologilor să găsească simplu și rapid soluții optime convergente configurațiilor tehnologice propuse au fost calculatoarele analogice [130].

Teoria proceselor cu recirculări complexe a fost elaborată de Naghiev, încă din anul 1957. Pe baza acesteia foarte multe programe de calcul au fost elaborate pentru simularea bilanțurilor în instalațiile chimice și petrochimice, unul din ele fiind cel al lui Rosen, valabil pentru oricîte operații unitare, cu orice tip de recirculări și mai multe faze [131]. Metoda permite calculul can-

titativ al tuturor componenților din fluxurile de intrare în toate unitățile procesului, dacă se cunosc toate alimentările din exterior și fracțiile de recirculare ale fiecărei faze din unitățile procesului.

Tabelul 5

Instalații complexe optimizate în fază de proiectare

Denumirea instalației	Referințe bibliografice
Desalinarea apei de mare	[118]
Polimerizarea etilenei la presiune înaltă	[119]
Sinteza amoniacului	[120], [121], [122]
Sinteza acroleinei	[123]
Oxidarea ciclohexanului	[124]
Etilenoxid	[125]
Sinteza izoprenului Polimerizarea propilenei Clorurarea etilenei Piroliza benzinelor la etilenă Acid sulfuric Cauciuc sintetic Hidrodezalchilare Cracare catalitică (strat fluidizat)	[126]
Oxidarea bioxidului de sulf	[127], [128]
Tratarea biologică a apelor reziduale	[129]

Algoritmul permite un grad foarte avansat de generalizare. De exemplu, un proces tehnologic poate avea configurația din fig. 5.

Notația generală a debitului gravimetric al componentului k, din unitatea j spre unitatea i este: g_{ijk}:
undel $j=0$ pentru alimentările din exterior.

$\lambda_{ik} = \sum_{j=1}^{j=n} g_{ijk}$ este debitul total al componentului k, care intră în unitatea i.

Fracţia de reciclu al componentului k, care intră în unitatea j, de unde recirculată în unitatea i, s-a notat cu α_{ijK}.

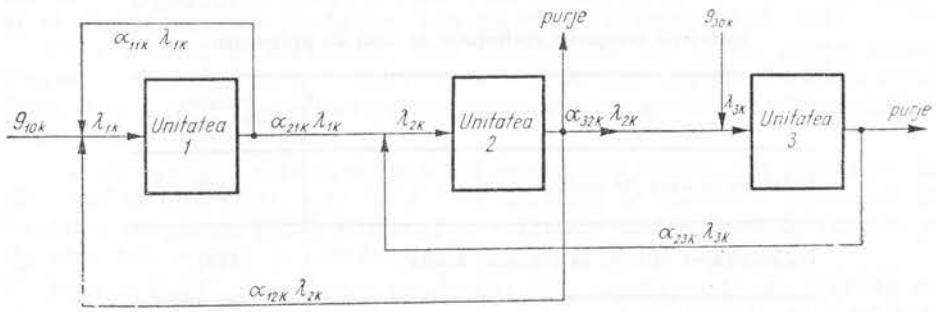


Fig. 5. Schemă exemplificativă pentru modelarea bilanţului de materiale.

Bilanţul de materiale în jurul unităţii 1 va fi:

$$g_{10K} + \alpha_{1jK} \cdot \lambda_{1K} + \lambda_{12K} \cdot \lambda_{2K} = \lambda_{1K}$$

În jurul unităţii 2:

$$\alpha_{21K} \cdot \lambda_{1K} + \lambda_{23K} \cdot \lambda_{3K} = \lambda_{2K}$$

iar, în jurul unităţii 3:

$$g_{30K} + \alpha_{32K} \cdot \lambda_{2K} = \lambda_{3K}$$

În modul cel mai general, pentru n unităţi, sistemul sub formă matricială se poate scrie:

$$\begin{vmatrix} (1-\alpha_{11K})\cdot\lambda_{1K} & -\alpha_{12K}\cdot\lambda_{2K} \ldots\ldots -\alpha_{1nK}\cdot\lambda_{nK} \\ -\alpha_{21K}\cdot\lambda_{1K} & (1-\alpha_{22K})\cdot\lambda_{2K} \quad -\alpha_{2nK}\cdot\lambda_{nK} \\ \vdots & \\ -\alpha_{n1K}\cdot\lambda_{1K} & -\alpha_{n2K}\cdot\lambda_{2K} \quad (1-\alpha_{nnK})\cdot\lambda_{nK} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} g_{10K} \\ g_{20K} \\ \\ g_{n0K} \end{vmatrix}$$

Pentru fiecare component k se rezolvă deci un sistem de n ecuaţii liniare cu n necunoscute.

Dacă debitele de reciclu se compun din mai multe faze, fiecare constituind o anumită fracţie din fracţia reciclului total al componentului respectiv, atunci expresia lui α_{ijK} devine:

$$\alpha_{ijK} = \left(\frac{r_{ik}}{\lambda_{ik}}\right)\gamma_{ji} + \left(\frac{s_{ik}}{\lambda_{ik}}\right)\beta_{ji} + \ldots + \left(\frac{g_{ik}}{\lambda_{ik}}\right)\omega_{ji};$$

unde: r, s, q, sînt fazele componentei k, în unitatea i;

γ, β şi ω, fracţiile de reciclu ale fazelor. Pentru un proces complex care conţine 3 componenţi, 3 faze şi 6 unităţi, din care două reactoare, un evaporator şi trei coloane de separare, convergenţa bilanţului se atinge după 75 de iteraţii, în 75 de secunde pe un calculator IBM-704.

În domeniul optimizării fluxurilor în combinate petrochimice, s-au manifestat și preocupări românești originale [132].

Acestea au mers și mai departe recunoscînd că o proiectare optimă este posibilă, nu numai utilizînd tehnici de dimensionare optimă a instalațiilor, dar organizînd și întreaga activitate de proiectare pe baze științifice. Într-una din lucrări s-a abordat problema optimizării încărcării atelierelor de proiectare stabilind cu ajutorul unui calculator electronic, condițiile organizatorice optime de elaborare a proiectelor unitare în termenele planificate [133].

BIBLIOGRAFIE

1. Hillyard, W. F. În: Chem. Engng., 29 aprilie 1963, p. 118
2. * * * Ind. Eng. Chem., vol. **50**, nr. 5 (1962)
3. * * * Chem. Eng. Progr., vol. **60**, nr. 3 (1964)
4. Carter, A. G. În: Brit. Chem. Eng., vol. **15**, nr. 11, nov. (1970), p. 1427
5. Briddell, E. T. În: Chem. Engng., 27 mai 1974, p. 74
6. Glück, A. *Utilizarea calculatoarelor electronice în industria chimică și petrolieră*, CDICP, București 1970, p. 40 (trad. după The Chem. Eng., nr. 4, mai (1969), p. 168)
7. Martin, C. N. B. În: *Decision Design ang the Computer*. Inst. of Chem. Eng. Symp. Series nr. 35, cap. 4, p. 27
8. Goltz, G. E., Mole, J. E., Morrison, J. W.: ibidem, p. 30
9. Collavo, E., Mirabelli, L. În: Chim. Ind. Gen. Chimique, vol. **103**, nr. 7 apr. (1970), p. 795
10. Ripps, D. L., Wood, B. H. În: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., vol. **11**, nr. 2 (1971), p. 179
11. * * * Chem. Engng., 6 iulie 1964, p. 65
12. * * * Chem. Engng., 17 august 1964, p. 80
13. Heucke, Ch. În: Chem. Ind. Techn., vol. **42**, nr. 7 (1970), p. 502
14. Evans, L. B. În: Chem. Eng. Progr., vol. **64**, nr. 1, (1968), p. 39
15. Pilhofer, Th. În: Chem. Ing. Techn., vol. **42**, nr. 7 (1970), p. 509
16. Willems, C. *Dechema-Monographie*, vol. **53**, p. 249
17. Brown, E. C., Rosenberg, D. U. În: Chem. Eng. Progr., vol. **59**, nr. 10 (1963), p. 75
18. Maddox, J. În: Chem. Engng. vol. **68**, (1961), p. 128
19. Jernquist, S. H. În: Brit. Chem. Eng., vol. **11** (1966), p. 1205
20. Stojak, P. F. În: The Comp. Journal, vol. **16**, nr. 4, nov. (1973), p. 36
21. Sharpe, E. B. În: Contr. Eng., vol. **15**, nr. 3, august (1968), p. 69
22. Clark, C. R. În: Brit. Chem. Eng. Proc. Techn., vol. **17**, nr. 1, ianuarie (1972), p. 44
23. Grigoriu, I. *Utilizarea calculatoarelor electronice în industria chimică* (lucrare de sinteză) C.D.I.C.P., Buc. 1970, p. 30
24. Tomich, J. F. În: A.I.Ch.E.J., vol. **16**, nr. 2, martie (1970), p. 229
25. Gentry, J. W. În: Can. J. Chem. Engng., vol. **48**, nr. 4, aug. (1970), p. 451
26. Gentry, J. W. În: Can. J. Chem. Engng., vol. **50**, nr. 2, apr. (1972), p. 253
27. Tao, L. C. În: Chem. Engng., 24 mai, 1965, p. 125
28. Greenstadt, J. L., Bard, Y., Morse, B. În: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., vol. **50**, nr. 11 (1958), p. 1644
29. Billingsley, D. S., Boynton, G. W. În: A.I.Ch.E.J., vol. **17**, nr. 1, ian. (1971), p. 65
30. Howard, G. M. În: A.I.Ch.E.J., vol. **16**, nr. 6, nov. (1970), p. 1022
31. Mikolaj, P. G. În: Brit. Chem. Eng., vol. **15**, nr. 5, mai (1970), p. 638
32. Ishii, Y., Otto, F. D. În: Can. J. Chem. Engng., vol. **51**, nr. 5 (1973), p. 601
33. Ketchum, R. G. În: Chem. Ing. Techn., vol. **43**, nr. 5, (1971), p. 264
34. Renon, H. În: Chim. Ind. Gen. Chimique, vol. **104**, nr. 12, iulie (1971), p. 1543
35. Houtby, D. K., Khan, A. U. *Decision, Design and the Computer*. Instit. of Chem. Eng. Symp. Series, nr. 35, cap. 3, p. 3

120. Shipman, L. M., Hickmann, J. B. În: Chem. Eng. Progr., vol. **64**, nr. 5 (1968), p. 59
121. Barker, P. E. *Decision, Design and the Computer*. În: Inst. of Chem. Eng. Symp. Series, nr. 35, cap. 2, p. 27
122. Bignon, M. *The Use of Electronic Computers, for the Control of Chemical Processes*. First European Symposium of Dechema, martie 1968, p. 1
123. Glük, A. *Utilizarea calculatoarelor electronice în industria chimică și petrolieră*, CDICP, Buc. 1970 (traducere după Trans. Instit. Chem. Eng., vol. **47**, nr. 4 (1969), p. 79
124. Kopper, H. H., Waldmann, H. J. *Dechema Monographie*. vol. **50**, 1964, p. 51
125. L'andau, R., Brown, D., Saffer, A., Porcello, J. V. În: Chem. Eng. Progr., vol. **64**, nr. 3, martie (1968), p. 38
126. Evans, L. B., Steward, D. G., Spragne, C. P. În: Chem. Eng. Progr., vol. **64**, nr. 4, apr. (1968), p. 39
127. Wagner, M. În: Chem. Techn., vol. **22**, nr. 10 (1970), p. 583
128. Rossi, M., Canepa, B. În: Ing. Chim. Ital., vol. **6**, nr. 10 (1970), p. 167
129. Mishra, P., Fan, L., Erickson, L. În: Can. J. Chem. Engng., vol. **51**, nr. 6, dec. (1973), p. 694
130. Garner, H. G. În: Chem. Engng., 29 apr. 1963, p. 116
131. Rosen, E. M. În: Chem. Eng. Progr., vol. **58**, nr. 10, oct. (1962), p. 69
132. Badea, L. În: Revista de Chimie, vol. **19**, nr. 11, (1968), p. 642
133. Lăzărescu, V. În: Informatica în chimie, nr. 3+4, 1973, p. 21

2.3.2. **Optimizarea proceselor industriale**

Cerințele multiple impuse astăzi unei industrii chimice moderne se referă, în principal, desigur la creșterea cantitativă și calitativă a producției, la lărgirea gamelor de produse de un anumit tip și la necesitatea obținerii unor indicatori tehnico-economici superiori. Rezolvarea acestor trei aspecte nu este însă atît de simplă cum pare după o primă enunțare, în primul rînd din cauza dinamicii și a perturbațiilor unor alte ramuri economice, furnizoare sau beneficiare ale industriei chimice. De aici apar fluctuații importante în cererea și oferta unor produse de sinteză fină, de exemplu, sau pot apare de asemenea conjuncturi economice în care este necesară înlocuirea anumitor materii prime naturale sau cu grad inferior de prelucrare, cu altele de sinteză.

Poate mai pronunțată decît în multe alte ramuri economice, deprecierea morală a tehnologiilor chimice solicită atingerea unor beneficii importante în timpul exploatării acestora, pentru a le putea amortiza într-o perioadă relativ scurtă. Aceasta depinde evident de inteligența cu care sînt concepute tehnologiile, tehnicitatea cu care sînt proiectate utilajele și spiritul „gospodăresc", în deplinul sens al cuvîntului, cu care se exploatează instalațiile. Corelațiile dintre toate variabilele unui proces chimic, la care se mai adaugă și elementele de calcul economic, desigur că nu mai pot fi cuprinse cantitativ și uneori nici calitativ, decît de un personal familiarizat cu tehnicile de optimizare sau cel puțin cu cunoștințe privind posibilitățile, limitările și scopurile acestor metode.

Aspectele diversificării continue ale producției și mai ales acelea legate de o dezvoltare într-un ritm foarte accelerat, în condițiile utilizării în grad avansat a cercetărilor românești și a soluțiilor proprii de inginerie chimică, ridică cu prioritate problema reducerii perioadei de timp între descoperirea unei reacții chimice pentru obținerea unui produs interesant din punct de vedere al proprietăților sale, și exploatarea la scară industrială a procedeului.

Cu cît lumea progresează, cu atît devin mai necesare proprietăți mai deosebite și „specializate" ale produselor chimice pentru aproape toate domeniile de utilizare. Evident că devine necesară atît o cunoaștere mai profundă a mecanismelor de reacție cît și un control eficient al cineticii lor. Aceasta înseamnă pe scurt: tehnologii mai complexe, utilaje mai diverse și, implicit, punerea lor la punct într-un timp mai lung. Ori, ceea ce se dorește este tocmai reducerea timpului de punere în aplicație ale acestor procedee.

Mulți furnizori de tehnologii nu-și mai pot permite un studiu teoretic foarte temeinic al reacțiilor chimice și al proprietăților fizice și termodinamice, o pilotare laborioasă, modificarea parametrilor regimului de laborator, proiectarea instalațiilor semiindustriale și în final, a celor industriale. Tendința în ingineria chimică modernă este aceea de a transpune rapid pe instalații industriale metodele eficiente de laborator. În aceste condiții tehnologice, comportarea procesului și a utilajelor este testată după o metodologie de experimentare optimizată, procesul este astfel „identificat", iar „răspunsul" instalației constituie chiar modelul procesului, utilizat în final la optimizarea lui, cu ajutorul multiplelor metode matematice care stau azi la îndemîna tehnologilor [1]. Această importantă scurtare în elaborarea noilor tehnologii este posibilă evident doar cu ajutorul calculatoarelor electronice.

Tot un aspect caracteristic al exploatării instalațiilor chimice în contextul dezvoltării economice actuale este acela, că se consideră, spre deosebire de acum 20—30 de ani, că menținerea rezervelor de capacitate la instalațiile construite nu mai este permisă [2], dacă se dorește o exploatare în condiții de eficiență economică maximă a instalațiilor. Cu cît capacitatea marilor complexe industriale crește, cu atît mai imperios se impune optimizarea intercorelată a instalațiilor individuale și extinderea însăși a criteriilor de optimizare, în scopul de a oferi o flexibilitate cît mai mare strategiilor de conducere optimală.

Tipice în acest sens sînt aplicațiile deosebit de vaste din rafinării, la care, în afara maximizării beneficiului total, tot mai adesea se formulează drept funcție-obiectiv și minimizarea sensibilității beneficiului la variațiile condițiilor tehnologice și de conjunctură economică [3]. Desigur că metodele matematice de optimizare necesită cunoașterea metodelor matematice atît ale proceselor, cît și ale fenomenelor chimice și fizico chimice care stau la baza acestora. Cînd descrierea matematică a acestora este necunoscută, atunci evident este necesară și cunoașterea metodelor de elaborare ale acestor expresii. Specific optimizării proceselor tehnologice din industria chimică modernă este calea de stabilire a metodelor, pornind de la procesele însăși.

În acest mod, modelele nu vor putea fi niciodată teoretice, adică pur cinetice sau termodinamice, ci vor conține întotdeauna informații culese statistic din datele de funcționare reală ale instalațiilor.

Modelele pur statistice conțin ecuații de tip regresional, liniare sau neliniare, în majoritatea cazurilor multivariabile, în timp ce modelele quasi-analitice conțin ecuații formal-cinetice, însă cu constantele cinetice și termodinamice determinate tot din corelări statistice. Astfel de modele se pot construi în primul rînd pentru bilanțurile termice și de materiale ale utilajelor în care au loc procese de reacție sau de transfer. Pentru corelarea unor pro-

prietăți calitative ale produselor sau ale elementelor de cheltuieli, cu parametrii tehnologici se utilizează preponderent ecuații pur statistice. Astfel, modelele complete ale instalațiilor chimice vor fi de tip hibrid, analitic-statistic. Numărul ecuațiilor de tip statistic va fi cu atît mai mare, cu cît procesele sînt mai complicate și mai puțin studiate teoretic.

În toate etapele de construire a modelului unui proces industrial complex, calculatorul electronic este absolut necesar. În fig. 6, [4] se redau principalii pași pentru elaborarea modelului matematic al unui proces chimic. Tehnicile de lucru utilizate în fiecare etapă sînt foarte numeroase și depind în mare măsură de tipul procesului și de versatilitatea analiștilor de sistem, însă ca principiu, au fost adoptate de marile întreprinderi chimice [5].

Una din fazele de început ale modelării, dar căreia trebuie să i se atribuie o atenție cu totul excepțională, este cea de achiziție a datelor, de ale căror validitate depinde aplicabilitatea însăși a modelului.

Se știe că instalațiile chimice, în special cele construite mai demult sînt dotate cu aparate de măsură și control, doar în măsura în care este absolut

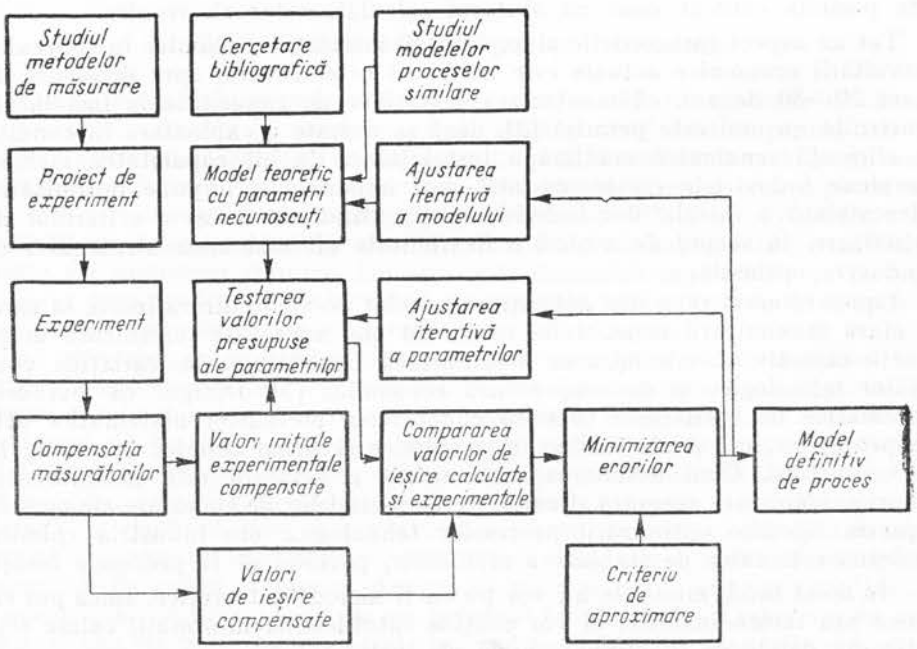


Fig. 6. Schema de principiu a elaborării modelului unui proces chimic.

necesar pentru o funcționare sigură ale acestora. Ele însă nu permit, în majoritatea cazurilor, nici cel puțin o bilanțare completă a materialelor, nemaivorbind de bilanțări energetice și de utilități. La aceasta se mai adaugă și inexactitățile datorate claselor de precizie diferite ale aparatelor și toleranțelor

metodelor de analiză industrială. Ca o altă sursă, de mare importanță și ea, se pot aminti aici neconcordanțe ale bilanțurilor parțiale pe utilaje din cauza intervalelor de timp între culegerea de parametrii și determinările analitice, care se pot face doar la frecvențe mult mai mari.

În funcție de aparatele de măsurat, de modul de citire și de nestaționaritatea procesului, dispersia datelor poate fi foarte diferită în diversele puncte ale instalației.

Din aceste motive a fost necesară elaborarea unor metode speciale de eliminare a erorilor, după criterii statistice, și a unor algoritmi specifici de determinare a semnificației diferitelor tipuri de erori. S-a utilizat de pildă metoda minimizării abaterilor pătratice a lui Kuhn și Davidson, pentru eliminarea erorilor de măsură, cît și metoda lui Ripps, care însă necesită cunoașterea dispersiilor coeficienților de corelație [6]. Aceste metode permit obținerea unor seturi de date compatibile, din seturi experimentale. În cazul proceselor chimice în care intervin bilanțurile parțiale pe elemente, s-a utilizat în același scop, tehnica multiplicatorilor lui Lagrange, rezolvînd în final un sistem compus din atîtea ecuații liniare, cîte elemente chimice există în sistem, metodă care a permis calculul unor cantități care satisfac ecuația de conservare a elementelor chimice [7].

Corecția erorilor este deosebit de importantă în cazul pregătirii unor modele de bilanțare și conducere a proceselor cu un calculator electronic în timp real. În această direcție sînt îndreptate și eforturile unor analiști de sistem din întreprinderile mari din țara noastră. Astfel s-a menționat recent un program de calcul al unui bilanț de materiale din jurul unui reactor de polimerizare a etilenei la presiune înaltă din date termice, obținute la rîndul lor prin calcul detentei izentalpice a etilenei în diversele puncte ale sistemului tehnologic [8]. Programul a fost înglobat apoi într-un program de corecție și repartiție optimă a erorilor parametrilor măsurați [9], care generează date concrete de bilanțare, utilizînd o tehnică matricială și dispersii estimate ale valorilor variabilelor măsurate [10]. Este interesant la aceste programe, că nu se corectează doar valorile variabilelor măsurate din instalație, ci și valorile rezultate din bilanțuri parțiale necorectate.

Desigur că în condițiile în care se dispune de un calculator de proces cuplat direct la instalația care se dorește optimizată, culegerea de date este mult simplificată și mult mai precisă cu parametrii tehnologici și analizele care ocupă fișiere speciale pe discurile calculatorului, care sînt completate continuu.

Pentru un număr prestabilit de seturi, se efectuează toate calculele statistice și se elaborează ecuațiile de regresie optime, care vor constitui modelul procesului. Programe speciale de gestiune și întreținere a fișierelor reactualizează valorile care vor fi utilizate la elaborarea noilor ecuații de model. Astfel, prin modificarea permanentă a coeficienților de regresie, se poate ține cont și de nestaționaritatea procesului, cauzată de dezactivarea catalizatorilor, cocsarea tuburilor de cracare, înrăutățirea coeficienților de transfer termic al eficienței talerelor din coloanele de fracționare și de multe alte fenomene similare.

Elaborarea modelelor statistice, uneori pe nedrept denumite peiorativ „empirice", cu un calculator de proces are loc după schema generală din fig. 7, [11].

Estimarea parametrilor modelului unui proces chimic a devenit o activitate atît de vastă, eficientă şi răspîndită, încît s-au elaborat şi algoritmi generali pentru ea. Astfel, se menţionează unul, care duce la cvasiliniarizarea ecuaţiilor de model, aplicînd apoi programarea liniară la rezolvarea sistemului [12]. Datorită caracterului lor statistic şi, implicit, aplicabilităţii lor specifice,

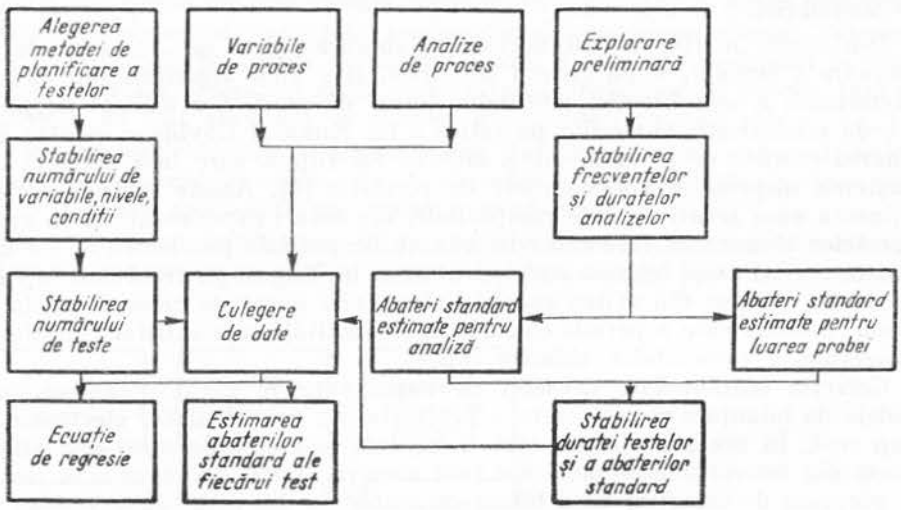


Fig. 7. Schema de principiu a elaborării modelelor statistice ale proceselor chimice.

existau foarte multe păreri împotriva modelelor statistice. Însă foarte recent s-a apreciat din nou că metodele de modelare şi de optimizare statistice sînt mult mai puţin restricţionate în aplicaţii, decît modelele analitice pure, şi pentru a demonstra că părerile opuse sînt simple prejudecăţi rezultate din rutină, s-a prezentat o metodă, denumită, REFLEX, foarte eficientă şi direct aplicabilă la optimizarea proceselor fără modele teoretice [13]. Utilitatea unor astfel de tehnici a fost menţionată anterior de mulţi autori [14].

Desigur că succesul tehnicilor de modelare şi de optimizare depinde în mare măsură de specificul proceselor la care se aplică. În această privinţă există o varietate imensă de aplicaţii, care vor fi exemplificate în continuare.

În orice caz însă, principalele etape mari care trebuie rezolvate la optimizarea unui proces industrial sînt:

— formularea descrierii matematice a sistemului;
— alegerea criteriului de optimizare şi elaborarea funcţiei-obiectiv;
— determinarea şi ajustarea variabilelor;
— investigarea modelului pînă la optim.

Ultima etapă trebuie înţeleasă într-un sens foarte larg, deoarece tehnicile de *investigare* pot fi simple simulări sau iteraţii de tipul *operaţiilor evolutive* ale lui Box, dar şi algoritmi de programare liniară sau tehnici de gradient foarte complexe, dar care conţin şi ele *explorări* iterative.

2.3.2.1. *Optimizarea proceselor de fracționare*

Este un fapt unanim recunoscut astăzi de toți cei care au avut tangență cu calculatoarele electronice, că lucrările de modelare, simulare, identificare, desfășurate în cadrul așa numitei „analize de proces" au avut efecte rapide și utile, chiar și înaintea implementării unui calculator de proces sau, mai mult decît atît, uneori rezultatele optimizării au permis modificarea unor condiții tehnologice care au adus beneficii atît de importante, încît un astfel de calculator nici nu mai era justificabil din punct de vedere economic. Aceasta a fost deosebit de pregnant ilustrată în modelarea proceselor de fracționare.

Modurile de abordare ale tratării matematice ale proceselor de transfer termic și de masă au fost pe larg descrise în partea a doua a lucrării, astfel că aici se va face doar o trecere în revistă a principalelor tehnici de modelare și optimizare, indicînd și realizările obținute în acest domeniu. Interesant este de menționat, că în majoritatea cazurilor, scopul optimizării caracteristicilor de funcționare ale coloanelor de fracționare în special în petrochimie, a fost acela de a putea regla optimal aceste utilaje cu un calculator în timp real [15]. Aplicații cu calculatoare de proces vor fi descrise în partea a treia a lucrării.

O trecere în revistă semnificativă a principalelor tehnici de modelare în scopul optimizării funcționării coloanelor de distilare datează în anul 1973. Se amintesc aici metoda matricială, metoda talerelor succesive, metoda iterației succesive pentru coloane *convenționale* și metoda convergenței pentru coloane *complexe.*

În cazul cel mai simplu, modelele urmăresc calculul refluxului optim. Caracteristicile optimizării coloanelor aflate în funcțiune, este cunoașterea în prealabil a numărului de talere și deci a eficienței lor, spre deosebire de aplicațiile în proiectarea coloanelor. Schema unei astfel de optimizări [17] este redată în fig. 8.

Cu ajutorul parametrilor coloanei și al analizelor compozițiilor fluxurilor din coloană, se calculează refluxul minim real și numărul minim real de talere cu ecuațiile clasice ale lui Underwood, respectiv Fenske. Cu ajutorul valorii refluxului real măsurat în coloană și al numărului real de talere, se construiește o corelație oarecare. Cu aceleași ecuații menționate anterior, se calculează refluxul optim și numărul minim de talere pentru compozițiile fluxurilor din vîrful și din baza coloanei. Pe baza corelației date, egalînd numărul real de talere cu cel real optim, se calculează refluxul optim al coloanei pentru condițiile reale de funcționare.

În coloanele de separare multicomponentă este destul de dificilă caracterizarea eficienței funcționării, mai ales atunci cînd amestecurile de hidrocarburi au limite largi ale punctelor de fierbere. Cromatogramele de partiție gaz-lichid calculate, se convertesc în curbele punctelor reale de fierbere, pantele curbelor putînd fi utilizate la determinarea eficienței coloanei [18].

Deși s-au depus eforturi considerabile pentru perfecționarea modelelor coloanelor de distilare, pentru a permite obținerea unor concordanțe acceptabile ale acestor modele cu datele reale de funcționare, condiție esențială pentru trecerea la optimizarea lor, acestea nu au putut duce întotdeauna la

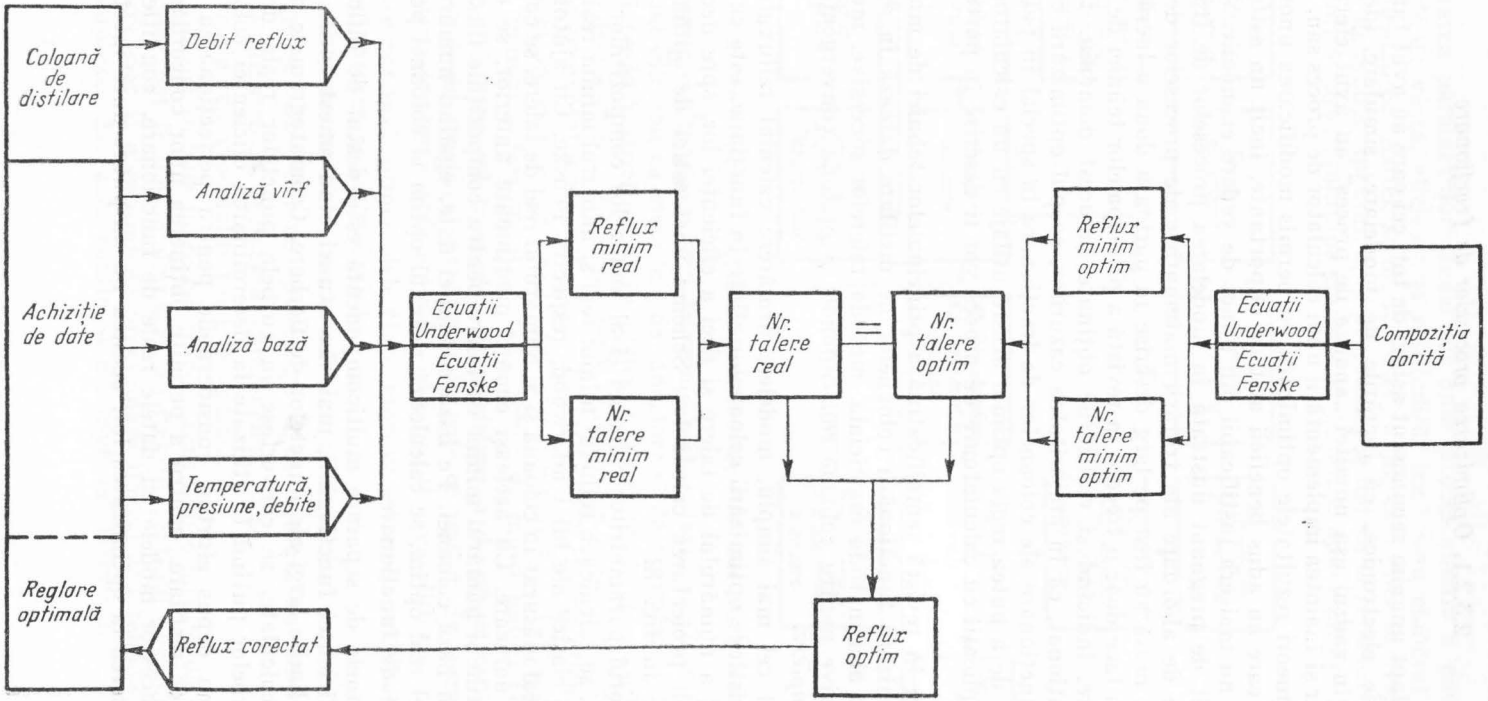


Fig. 8. Schema optimizării refluxului unei coloane de distilare.

rezultatele dorite, adică la modele de o fidelitate acceptabilă pentru reglarea optimizată directă a procesului de separare. Mai ales în cazurile reglării numerice, există foarte multe motive care fac imposibilă utilizarea unui model teoretic. Uneori acestea sînt prea complexe și nu există timp fizic necesar pentru execuția lor în „timp real" util, alteori ele cuprind efecte secundare și corecții care de asemenea le complică foarte mult, în dauna unei ameliorări nesemnificative ale preciziei. De cele mai multe ori, ele nu pot cuprinde efectele unor detalii constructive sau a neidealității amestecurilor. În acest caz se apelează și în acest domeniu, la prelucrări statistice de date.

Prin astfel de estimări și aproximări ale efectelor condițiilor inițiale asupra variabilelor dependente, simulate pe baza modelului teoretic, se pot obține funcții de regresie liniare sau polinomiale, care descriu foarte exact comportarea coloanei în domeniile limitate evident de regimul de funcționare [19].

În studiul distilării discontinue, un foarte mare succes au avut calculatoarele electronice hibride (analog-numerice).

S-au modelat pe astfel de echipamente, deosebit de eficiente în rezolvarea problemelor de acest gen, procese de distilare continuă a amestecurilor binare lichide și neideale, în coloane atît cu reflux constant, cît și cu reflux variabil [20]. Și în astfel de calcule, algoritmul de proiectare va fi diferit de cel de optimizare a unei instalații existente. În acest ultim caz, numărul de talere, nivelul lichidului pe talere și în vasul de reflux, precum și cantitatea inițială de șarjă, sînt fixate și se urmărește maximizarea producției prin stabilirea unei rații de reflux optime și printr-o pornire corectă a procesului [21].

Programele noi de simulare numerică au permis simulări vaste ale distilării discontinue. Pe un calculator IBM-7094 s-a simulat un algoritm de reglare pentru astfel de proces, care a permis stabilirea optimală a refluxului, pentru a menține constantă concentrația unui component în produsul de vîrf al coloanei. Specific algoritmului este absența buclelor re-iterative [22].

În foarte multe cazuri, necesitatea optimizării funcționării unor coloane de distilare este dictată, fie de nerealizarea unor parametri de proiect, fie de necesități de conjunctură, adică de a schimba fie compoziția alimentării, fie puritatea produsului de vîrf sau de blaz al coloanei. Avantaje reale s-au menționat la modelarea unei coloane industriale de separare a o-xilenului dintr-un amestec de etilbenzen și xileni izomeri pe un calculator MINSK-22 [23]. Coloana a produs un o-xilen de puritate 98%. Presupunînd condiții staționare de rectificare, prin metoda calculului din taler în taler, din datele reale de funcționare s-a stabilit eficiența acestora. Simularea separării a permis schimbarea talerului de alimentare a amestecului, apreciind că menținerea regimului de funcționare în noile condiții optime stabilite, și supravegherea acestora cu un calculator electronic, permite obținerea unui o-xilen de puritate 99,3%.

Optimizarea s-a impus cu precădere la procese industriale de separare cu variații apreciabile ale compoziției materiei prime.

Un exemplu tipic este separarea izobutanului comercial din gazele de rafinărie care conțin în proporții variabile *n*-butan, *i*-butan, propan și etan. Cu ajutorul aceluiași tip de calculator, menționat anterior, s-a simulat modelul procesului și a rezultat o formulă pentru calculul talerului lateral, de pe care

trebuie preluat produsul, atunci cînd concentrația propanului, neseparat complet în coloana de depropanare, este mare [24].

Scopul unei alte aplicații a fost optimizarea regimului de funcționare al unei coloane de separare a unui amestec de hidrocarburi clorurate și propilenă, urmărindu-se obținerea unui produs de blaz cu concentrație minimă de propilenă și a unei propilene cît mai pure în produsul de vîrf al coloanei [25].

Deosebit de interesant la această aplicație este faptul că, deși autorii ar fi preferat un model teoretic sau fizic, ei consideră că nu este oportun un astfel de model, deoarece el s-ar compune dintr-un sistem nedeterminat de ecuații, rezolvabil doar prin iterații pentru fiecare taler în parte, ceea ce necesită un volum extraordinar de calcul. Ei optează atunci pentru un model statistic elaborat pe baza unor date experimentale și ajung la concluzia, că prin reducerea refluxului la cel minim, cheltuielile de separare se reduc cu 36%, în condițiile menținerii condițiilor impuse de puritate.

În mod similar, și cu rezultate evidente, s-au optimizat condițiile de echilibru într-o coloană de deizohexanare a fracțiilor destinate reformării catalitice [26], într-o coloană de recuperare a propilenei din gazele de cracare catalitică în strat fluidizat [27], și într-o coloană de fracționare la temperaturi joase a gazelor rezultate din piroliză benzinelor [28].

2.3.2.2. *Optimizarea proceselor industriale de absorție-extracție*

Un număr foarte mare de tehnologii din industria chimică modernă se bazează pe procese de absorbție și de extracție. Necesitatea de a obține produși nesaturați de o anumită structură de pildă, sau de a purifica compușii chimici pentru prelucrări ulterioare, au ridicat încă mai de mult probleme foarte variate, legate de solvenți. Eficiența economică a unui procedeu de extracție și implicit, șansele lui de a fi aplicat, depind de asigurarea la scară industrială a solvenților, de selectivitatea lor, de sensibilitatea lor la condițiile tehnologice, de caracteristicile lor de aprindere, de coroziune, de degradare ș.a.m.d.

O logică simplă duce la concluzia că acei solvenți care vor satisface toate condițiile necesare, vor fi și cei mai costisitori. De aici apare evidentă și necesitatea de a optimiza condițiile industriale de operare ale acestor procese în scopul prevenirii pierderilor de solvent pe orice cale; restricțiile fiind respectarea condițiilor de puritate ale produselor finale. Se impune deci, atît optimizarea parametrilor de extracție pentru menținerea unor condiții de selectivitate maximă, cît și a parametrilor de recuperare, pentru maximizarea gradului de utilizare a solvenților. Aspectele economice capătă în acest context o importanță deosebită.

Una din metodele de simulare a proceselor de absorbție multiplă în contracurent propune un model care pornește de la existența unor secțiuni omogene sau „rezervoare", înseriate, în coloana de umplutură, numărul lor fiind o măsură a gradului de amestecare. Sistemul de ecuații diferențiale se compune din relațiile de transfer de masă și de căldură, determinate experimental în prealabil și prin rezolvarea căruia se obțin concentrațiile de efluent din fiecare element de coloană, echivalent cu „unitatea de absorbție". Numărul

acestora se modifică iterativ, pînă cînd datele experimentale concordă cu cele calculate [29].

Pentru modelarea dinamică a instalațiilor mari s-au elaborat programe modulare, care conțin modelele diferitelor tipuri de procese unitare. Un astfel de program general este DYNSYS care utilizează pentru integrarea ecuațiilor diferențiale metoda Adams—Moulton—Shell, și a fost scris în limbaj compatibil cu calculatorul CDC-6400 [30]. Programul a fost aplicat cu succes la optimizarea unei instalații de extracție lichid-lichid a butadienei. Procedeul, utilizînd *N*-metil—pirolidonă drept solvent și fracția C_4 din gazele de piroliză a benzinelor, este destul de sensibil și chiar periculos, motiv din care s-au și dotat unele instalații cu calculatoare în timp real. Într-una din aceste aplicații, acest echipament și-a demonstrat într-adevăr strălucit capacitățile cu ocazia analizei unei explozii [31]. Calculatorul a memorat toți parametrii în momentul exploziei, iar o prelucrare ulterioară a acestor date, a permis stabilirea exactă a talerului pe care concentrația vinilacetilenei a depășit limitele de explozie.

Acest lucru nu ar fi putut fi stabilit probabil niciodată cu siguranță, fără calculator. Rezolvarea situației, o optimizare poate într-un fel ceva mai diferită, dar reală ca sens, a fost imediat adoptată de alți producători de butadienă, cum ar fi Union-Carbide.

În procesele de absorbție în strat fluidizat s-au utilizat mult tehnicile de optimizare prin programare dinamică [32]. Acestea atrag însă uneori după sine apariția unor dificultăți dimensionale, care se pot rezolva de exemplu prin tehnici de cvasiliniarizare, ceea ce duce în același timp și la reducerea timpului de calcul și a memoriei necesare.

O problemă tipică tridimensională de extracție în curent încrucișat s-a rezolvat ca una unidimensională sau bidimensională printr-un algoritm de programare dinamică pe un calculator IBM-350/50 în circa un minut, în timp ce în cazul sistemului tridimensional rezolvarea ar fi durat circa o oră [33].

Deosebit de importantă este optimizarea funcționării coloanelor de extracție lichid-lichid, atunci cînd este necesară schimbarea compozițiilor produșilor. Starea de tranziție între două regimuri staționare corespunzătoare compozițiilor vechi și noi provoacă pierderi de timp și de produși. Se impune deci aici adoptarea unei funcții-obiectiv și a unei strategii de modificare optimă a parametrilor. Desigur că și în cazul acesta o operare optimă ca eficiență nu poate fi asigurată, decît de un calculator în timp real, cuplat direct la coloanele de extracție.

Totuși, simularea off-line a coloanelor industriale existente poate furniza o serie de informații importante privind posibilitățile și mărimea modificărilor de parametrii la trecerea de la un produs la altul.

Unele din aceste strategii au fost orientate spre determinarea condițiilor care să permită minimizarea timpului de tranziție și au presupus cunoașterea unui model dinamic liniar, rezolvabil prin programare liniară [34]. Pentru minimizarea aceleiași funcții-obiectiv s-a utilizat programarea liniară pentru rezolvarea unui model care conține pînă la 50 de variabile și 30 de restricții. Memoria necesară a fost de doar 12 K pe un calculator Supernova [35].

O abordare diferită s-a adoptat atunci cînd strategia de optimizare a urmărit minimizarea producției neconforme sau cînd se acceptă ca materialele

din perioada de trecere să aibă proprietăți medii. Modelul dinamic liniar s-a elaborat pe baza studiului, la scară de laborator, a răspunsurilor procesului de extracție, iar pentru rezolvarea lui s-a utilizat un principiu de minim și o transformare Riccati modificată [36].

Desigur că eficiența acestor modele dinamice este certificată după confirmarea concordanței lor cu experimentale. Astfel de confruntări experiment-model duc la determinarea domeniilor de frecvență și de timp și au fost descrise de pildă pentru un extractor multizonal [37].

Procesele de extracție au o importanță deosebită și în tehnologia chimică a uleiurilor vegetale și se menționează într-adevăr în acest domeniu, procedee de simulare care au dus în final la ameliorarea funcționării acestor utilaje [38].

În procesele de absorbție cu recirculări de lichid, optimizarea ține cont și de condițiile de purjare. Astfel a fost modelată matematic absorbția neizotermă a formaldehidei într-o coloană cu strat fix, cu recirculare de lichid. S-au dedus condițiile optime de operare a instalației, pentru a minimiza concentrația formaldehidei în solventul uzat și de a maximiza astfel producția coloanei [39].

2.3.2.3. Optimizarea sintezelor chimice

Dacă se supune studiului imaginea eforturilor multiple care s-au depus în ultimii ani în scopul optimizării proceselor chimice, se observă nu fără surprindere, că nu numai sintezele grele ale produselor de mare tonaj, cum ar fi cele ale amoniacului, ale acidului sulfuric sau ale metanolului au constituit obiectul modelelor matematice, ci și sintezele produselor de tonaj mediu sau mic.

Desigur că pentru procedeele tehnologice devenite clasice, modelele au devenit deosebit de cuprinzătoare, iar eficiența lor a argumentat oportunitatea introducerii unor calculatoare de proces. Din acest motiv, aspectele legate de optimizarea procedeelor clasice din industria chimică organică și anorganică vor fi tratate în partea a treia a lucrării.

Lucrările de analiză de sistem, modelările matematice și aplicarea tehnicilor de optimizare au dovedit însă în nenumărate cazuri, o eficiență deosebită în conducerea și supravegherea proceselor catalitice și necatalitice, chiar dacă acestea nu au fost dotate cu calculatoare de proces. De o atenție preponderentă a analiștilor, s-au bucurat procesele catalitice eterogene. Motivele sînt evidente.

În primul rînd, aceste procese sînt caracterizate de o nestaționaritate accentuată a regimului din cauza dezactivării catalizatorilor utilizați. Fenomenele de dezactivare și deselectivare sînt însă deosebit de complexe, deoarece se datorează atît unor degradări reversibile ale catalizatorului, de pildă prin depuneri de cocs pe centrii activi ale granulelor, cît și îmbătrînirii catalizatorilor datorită modificărilor microfizice ale structurii suprafeței sau pierderilor de metale nobile. În majoritatea cazurilor, catalizatorii sînt materiale deosebit de scumpe, atît datorită elementelor active pe care le conțin, cît și datorită tehnologiilor foarte pretențioase de obținere ale lor.

Eficiența economică a proceselor chimice care implică utilizarea unor catalizatori depinde în mare măsură de perioada maximă de utilizare a acestora, care la rîndul ei este condiționată de regimul tehnologic în cursul ciclurilor de reacție și de regenerare. Aproape toate sintezele catalitice eterogene industriale sînt procese chimice complexe iar atunci, și valorile parametrilor de reacție, la rîndul lor, sînt condiționate de selectivitatea catalizatorului față de reacția parțială de formare a produsului util.

Se observă deci două etape ierarhice de optimizare în aceste cazuri. În primul rînd, se pune problema găsirii de exemplu a temperaturii minime, la care viteza relativă de formare a produsului util este acceptabilă, cu alte cuvinte, cea la care se respectă condițiile de puritate ale produsului și o conversie utilă care, valoric, să nu situeze produsul sub cheltuielile de fabricație.

La un nivel superior se găsește modelarea dezactivării și deselectivării catalizatorilor, a ciclurilor și regimurilor de regenerare, a strategiei de stabilire a compoziției catalizatorilor și de înlocuire a acestora, în scopul de a menține în decursul fiecărui ciclu de producție temperaturile de reacție la nivelele minime, prelungind astfel durata totală de utilizare a catalizatorilor.

Iată deci, că există în acest domeniu al tehnologiei moderne, un vast cîmp de activitate pentru utilizarea metodelor de optimizare și, implicit, a calculatoarelor electronice.

S-au elaborat programe de optimizare pentru funcționarea reactoarelor tubulare, cu curgere tip piston, cu sau fără recirculare, în care s-a ținut cont de dezactivarea catalizatorului [40]. Criteriul de optimizare fiind maximizarea producției totale într-un timp delimitat, s-a studiat de pildă un astfel de proces catalitic, cuprinzînd o singură reacție chimică, ireversibilă, care are loc într-un reactor tubular, la o temperatură uniformă de-alungul peretelui. Algoritmul de optimizare a urmărit stabilirea unui profil optim de temperatură-timp pentru conducerea procesului [41, 42]. La această aplicație viteza de reacție a fost exprimată ca un produs de funcții separate de temperatură, activitate și conversie, în timp ce viteza de dezactivare a catalizatorului s-a exprimat tot ca produsul unor funcții separate de temperatură și activitate, însă s-a considerat independentă de conversie.

Astfel de modele pot furniza contribuții importante la creșterea eficienței proceselor. Una din concluziile rezultate dintr-un program de acest tip, a fost aceea, că nu este necesară înlocuirea integrală a catalizatorului uzat, ci trebuie adoptată o strategie specială, programată [43].

În cazul reacțiilor catalitice eterogene concomitente, exoterme, problema determinării profilului optim de temperatură de-alungul reactoarelor tubulare, care să ducă la obținerea unui randament optim se complică destul de mult. Matematic, rezolvarea s-a făcut prin calcul variațional, aplicînd principiul de maxim a lui Pontriaghin. O astfel de tehnică a dus la concluzia, că pentru o reacție catalitică oarecare, randamentul optim se obține atunci, cînd la cele două capete ale reactorului tubular se utilizează tipuri diferite de catalizatori [44]. La optimizarea procesului de aromatizare a metilciclopentanului, cu ajutorul utilizării unei tehnici de gradient, aplicate modelului cinetic, s-a putut dovedi că randamentul reacției nu este optim la compoziția constantă a catalizatorului. Ca atare s-a modificat profilul compoziției catalizatorului [45].

Aspectele legate de dezactivarea catalizatorilor nu sînt însă singurele care constituie preocupări ale eforturilor de a optimiza procesele eterogene de acest tip. Interesantă în acest sens este modelarea dinamică a unui reactor catalitic în care are loc o reacţie eterogenă, puternic exotermă, care poate prezenta multiple stări staţionare, unele din acestea fiind critice, putînd duce la pierderea controlului reacţiei. Prin simularea pe un calculator a comportării tranzitorii a reactorului, s-au examinat relaţiile dintre stabilitatea locală şi globală a reactorului, putîndu-se determina condiţiile de operare periculoase [46].

Majoritatea proceselor industriale catalitice au loc în reactoare cu pat fix. Din această cauză, reactoarele de sinteză a metanolului, a amoniacului şi a trioxidului de sulf au stat în centrul atenţiei. Mai mult decît atît, pentru a rezolva prin programe unice toate problemele legate de proiectarea şi de verificarea condiţiilor de funcţionare ale reactoarelor, de estimarea parametrilor cinetici în expresii de forma produşilor de puteri sau de tip Hougen—Watson, şi de optimizarea complexă a celor mai diferite procese de tipul respectiv.

Singurele date iniţiale necesare programului general au fost coeficienţii stoichiometrici, constantele de viteză şi de echilibru şi ordinul de reacţie. Efectul mărimii granulelor de catalizator şi al difuziei este luat în considerare prin introducerea unui coeficient de utilizare al porilor. Integrarea ecuaţiilor diferenţiale s-a făcut prin metoda Runge-Kutta. Optimizarea s-a realizat printr-o tehnică de „căutare", care a ţinut cont şi de inegalităţile reprezentînd restricţiile procesului [47].

Pentru instalaţiile de sinteză a amoniacului s-au elaborat modele deosebit de complexe care au cuprins nu numai reactorul, dar şi toate utilajele aferente acestuia. Tehnologii francezi au o experienţă foarte vastă în acest domeniu [48]. Din modelele cuptoarelor primare şi de postcombustie, rezultă compoziţia şi temperatura gazului la ieşire, în funcţie de aceiaşi parametri de intrare. Ele cuprind ecuaţiile de bilanţ de masă şi de entalpie şi relaţiile de echilibru chimic, într-un sistem de cinci ecuaţii cu cinci necunoscute, care se reduce la unul de două ecuaţii transcendente cu două necunoscute, rezolvabil numeric. Pentru preîncălzitor, coeficientul de transfer termic este exprimat doar în funcţie de cele două debite. Conversia monoxidului de carbon nu are loc în condiţiile de echilibru, ceea ce face inaplicabil un model analitic. Abaterea de la echilibru a fost exprimată ca o funcţie a debitului de gaze şi a dezactivării catalizatorului. Modelul reactorului a permis calculul concentraţiei de amoniac în funcţie de debitul de alimentare, dar şi a raportului de recirculare, cunoscînd debitul şi concentraţia inerţilor în alimentare, al amoniacului produs şi al purjei.

Autorii acestui model au efectuat şi o analiză a metodelor de optimizare ale acestuia, arătînd că în acest caz nu se recomandă metode complicate (Davidon, Davidon—Fibonacci, Partan sau Partan—Fibonacci), ci metode relativ mai simple. Dintre acestea, metoda Gauss—Seidel avînd o convergenţă lentă, cea mai eficientă tehnică s-a dovedit a fi cea a lui Newton. Funcţia-scop a optimizării a fost minimizarea costurilor pentru o producţie dată. Programul complet a fost scris în FRTRAN IV, pentru un calculator IBM 360/30 [49].

Pentru optimizarea aceluiași proces chimic, considerat în regim static, autorii au menționat un program de optimizare utilizînd principiul extrapolării parabolice, care permite și respectarea unor restricții [50].

La Simpozionul de la Nisa organizat de *Societatea de chimie industrială (SCI)* din Franța în anul 1964, s-a prezentat un alt program de optimizare al parametrilor de sinteză a amoniacului, scris tot în FORTRAN pentru IBM 360/50. Programul a fost considerat deosebit de util nu numai pentru îmbunătățirea funcționării instalațiilor existente, ci și pentru proiectarea unor unități noi, deoarece în afara de calculul presiunii, al concentrației gazului recirculat, al concentrației amoniacului la ieșirea din reactor, al temperaturii de condensare și al apei de răcire, al pierderilor și recuperărilor de căldură, programul permite și calculul diametrelor optime ale reactorului și ale conductelor precum și calculul pierderilor de presiune în instalație [51].

În afara funcției-obiectiv vizînd minimizarea cheltuielilor de producție pentru o producție dată, criteriul de optimizare se poate formula și astfel: maximizarea beneficiului la o conversie variabilă în produs util, Acest criteriu a fost adoptat într-un alt model de optimizare a sintezei amoniacului, urmărindu-se maximizarea coeficientului de transfer termic, exprimat ca o funcție a lungimii reactorului și a temperaturii de alimentare a gazelor, și, evident, ținînd cont în model atît de legile cinetice care guvernează reacția autotermă, cît și de limitele acceptabile ale coeficientului de transfer termic. Efectul considerării acestuia ca variabilă s-a dovedit a fi surprinzător: la o lungime dată a reactorului conversia în amoniac a putut fi mărită cu 5,4%. Este importantă și concluzia simulării pentru proiectanți: la o conversie dată, reactorul se poate scurta cu 17% [52].

Modelarea pe calculator a unei instalații întregi de sinteză a amoniacului a fost prezentată recent de specialiști italieni [53]. Unul din scopurile studiului prin model a fost acela de a calcula debitele, compozițiile și caracteristicile fizico-chimice cele mai importante, aferente utilajelor principale ale instalației. Deosebit de importantă este concepția grupului de lucru italian atît în ceea ce privește utilizarea modelelor de simulare, cît și oportunitatea unor calculatoare de proces. Ei afirmă că, deși procesul este bine pus la punct ca tehnologie, întotdeauna există posibilitatea modificării unor condiții de operare, care poate fi dovedită și aplicată foarte ușor prin simulare, economisind timp și bani pentru calculele de reproiectare. Modelul constă în trei programe.

Primul program permite calculul fazelor de preparare a gazului de sinteză. Bilanțarea este posibilă prin iterații succesive. Schema tehnologică și schema logică de principiu sînt indicate în fig. 9.

Cel de-al doilea program calculează procesele de compresie ale aerului tehnologic și ale gazului de sinteză. Calculele cuprind și efectele răcitoarelor intermediare și stabilesc, în final, turația necesară a compresorului pentru atingerea unei anumite presiuni cerute la refulare.

Mai complicate au fost calculele de modelare ale reactorului de sinteză. În funcție de gradul de precizie și de tipul informațiilor dorite, s-au abordat trei modele diferite. Primul a fost un model polinomial explicit care calculează în final temperatura de ieșire din convertor prin echilibrarea entalpiei

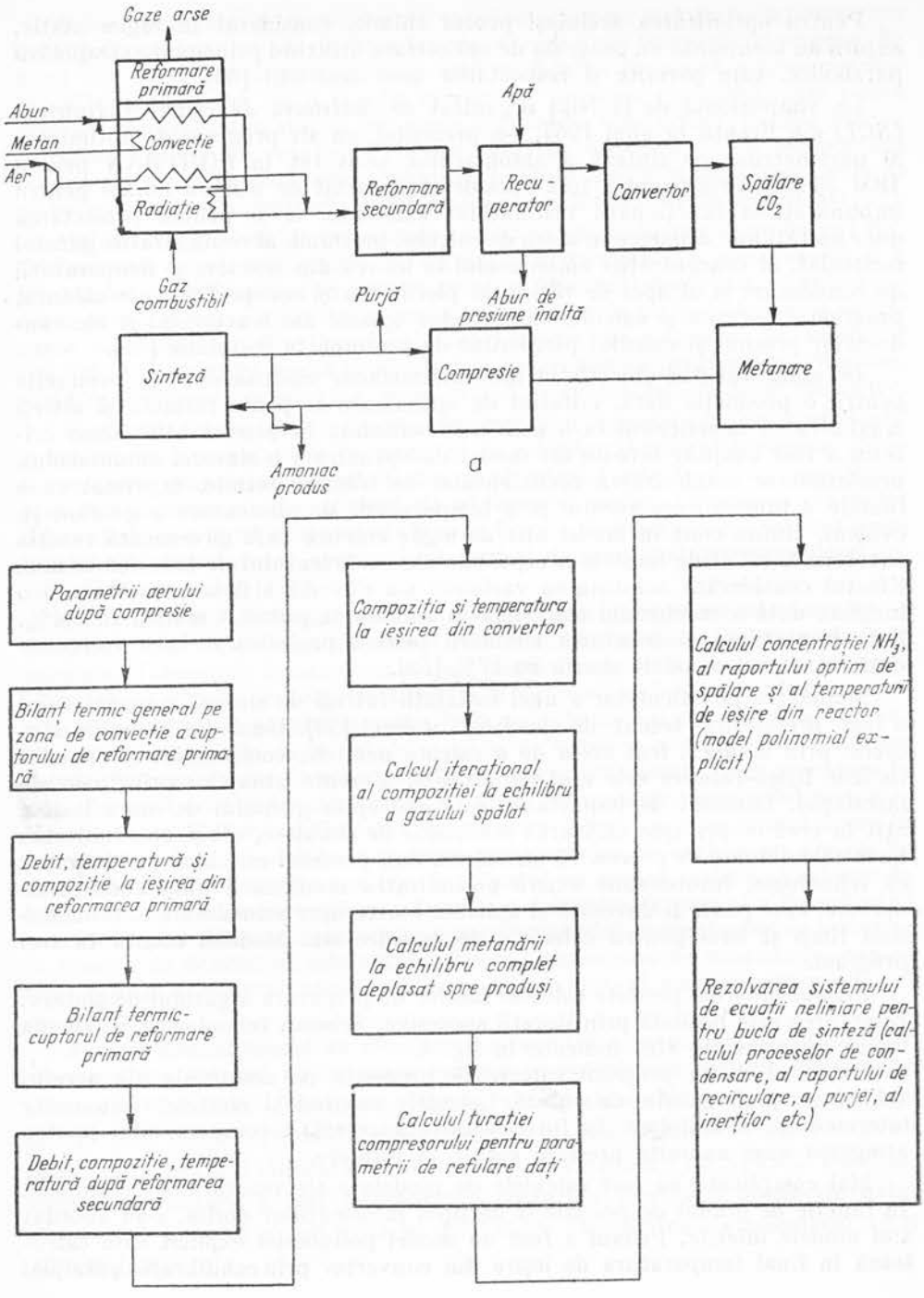


Fig. 9. Modelarea unei instalații de sinteză a amoniacului:
a — schema tehnologică de principiu; *b* — schema secvențelor de rezolvare a modelului.

corespunzătoare compoziției calculate a produsului de sinteză. Apoi s-a utilizat și un algoritm simplificat, destinat calculului bilanțului de materiale pentru temperaturi de intrare și de ieșire date, utilizînd ecuații cinetice de tip Temkin—Pîjev. Cel mai complex mod de abordare a sintezei a fost evident cel cu ajutorul ecuațiilor diferențiale pentru bilanțul de materiale:

$$\frac{dz}{dw} = R(T,\ P,\ V_i);$$

undel z este fracția molară de NH_3;
w — volumul stratului de catalizator;
R — viteza de reacție;
T — temperatura de sinteză;
P — presiunea din reactor;
V_i — fracția molară a speciei i;
iar pentru bilanțul termic:

$$\frac{Q(T)}{(1+z)} \cdot \frac{dz}{dw} = c_{pm} \frac{dT}{dw};$$

unde: c_{pm} este căldura specifică medie a amestecului și $Q(T)$ entalpia de reacție.

Sistemul s-a rezolvat prin integrare numerică Runge-Kutta. Modelul reactorului a fost înglobat în cel de-al treilea program al modelului complex al instalației. Programul calculează debitul de amoniac recuperat prin condensare din gazele de reacție și debitul de gaze recirculat după purificarea lor parțială de inerții de reacție. Calculele au fost posibile prin rezolvarea unui sistem de 24 de ecuații algebrice neliniare prin combinarea unor tehnici diferite de iterație, în funcție de domeniile lor de convergență.

Modelul complet al instalației s-a calculat în circa 120 de secunde pe un CDC-6600, programul necesitînd o memorie de cel mult 60 Kcuvinte.

În sfîrșit, modelul a fost simulat cu date inițiale numeroase, acoperind domeniile uzuale de variație. Cu ajutorul acestor rezultate, modelul a fost redus prin tehnici de minimizare a abaterilor pătratice la unul polinomial, utilizabil atît pentru conducerea în timp real a procesului, cu un calculator de proces, cît și în scopul optimizării economice în timp real a instalației.

Studii aprofundate au fost făcute și de tehnologii români în scopul demonstrării oportunității unor calculatoare de proces în instalațiile din țara noastră. Într-o lucrare originală [54], datînd încă din anul 1971, s-a arătat că principalele probleme actuale ale optimizării sintezei amoniacului sînt legate de reducerea cheltuielilor de investiții și de mărirea eficienței instalațiilor existente. Se menționează că modelul nu trebuie să reflecte procesele elementare la nivelul porilor, ci să ofere o imagine reală a proceselor de transfer termic, chimic și de masă la nivel macroscopic. Autorul a analizat influența presiunii, a temperaturii, a concentrației amoniacului și a inerților în reciclu, a vitezei spațiale și a raportului hidrogen/azot în reactor, a mărimii granulelor de catalizator și a repartizării volumului total al catalizatorului în straturi.

Efectul temperaturii s-a dovedit a fi foarte complex: viteza de formare a amoniacului este accelerată la temperatură mare, în timp ce în aceste con-

diții scade concentrația la echilibru a amoniacului. Rezultă din aceste studii cinetice, că există un maxim al conversiei pentru o anumită concentrație a amoniacului în gazul recirculat, la o temperatură bine determinată, însă care se deplasează de-alungul reactorului. Optimizarea acestor corelații, efectuată în timp real de un calculator de proces, ar crește productivitatea sintezei cu 10—15%.

Metodele statistice specifice calculatoarelor electronice au fost utilizate în modelarea cinetică însăși a reacției. Astfel, pentru majoritatea tipurilor de catalizatori industriali, s-au elaborat ecuații cinetice de forma Hougen-Watson, estimînd statistic, din experimente factoriale, parametrii cinetici, obținînd astfel ecuații de regresie multiplă, neliniare, ale căror rezultate au concis cu modelul cinetic analitic Dyson—Simon (un model Temkin—Pîjev perfecționat), [55].

Mai mult decît atît, grupuri specializate în inginerie chimică au elaborat modele specifice pentru fiecare tip de catalizator industrial utilizat în sinteza amoniacului, fără a folosi nici un fel de date experimentale, ci doar datele cinetice, termodinamice și factorii de activitate pentru fiecare catalizator în parte. În final, modelele proceselor respective se compun din regresii polinomiale, care exprimă producția de amoniac în funcție de presiunea și temperatura din sistem, pierderile de presiune și dimensiunile schimbătoarelor de căldură [56].

O altă sinteză industrială cu pondere în chimia modernă este aceea a metanolului.

Pornind de la forma ecuațiilor cinetice propuse de Natta, s-a modelat reactorul adiabatic multietajat de sinteză metanolului pe catalizatori pe bază de oxizi de crom și zinc [57], [58]. Modelarea procesului este un exemplu foarte concludent pentru modul în care se construiesc modelele cvasicinetice pe baza datelor reale de funcționare ale reactoarelor. Viteza de reacție globală R a fost exprimată printr-o funcție de formă clasică:

$$R=\frac{f_{CO}\cdot p_{CO}\cdot f_{H_2}^2\cdot p_{H_2}^2-f_{CH_3OH}\cdot p_{CH_3OH}/K_{ech}}{A^3[1+B\cdot f_{CO}\cdot p_{CO}+C\cdot f_{H_2}\cdot p_{H_2}+D\cdot f_{CH_3OH}\cdot p_{CH_3OH}]^3};$$

în care: f_i și p_i sînt fugacitățile, respectiv, presiunile parțiale ale componentelor;
K_{ech} — constanta de echilibru.

În expresia factorului A:

$$A=\frac{a}{s^{1/3}}\exp(-b/RT);$$

intră un factor de eficacitate a, suprafața specifică a catalizatorului, s, și energia aparentă de activare, b. Constanta de echilibru are expresia:

$$K_{ech}=\exp(-\Delta G^\circ/RT);$$

în care: ΔG este o aproximare neliniară de tipul:

$$\Delta G=f(T,\ T\cdot\ln T,\ T^2);$$

coeficientul B are expresia:

$$B = a \exp(-b/RT)$$

iar: C și D se exprimă similar.

Fugacitatea s-a considerat a fi doar funcție de presiunea și de temperatura redusă, nu și de compoziție:

$$\ln f_i = A\left(\frac{B_1}{Tr} + \frac{B_2}{Tr^2} + \frac{B_3}{Tr^4}\right) pr + \left(\frac{C_1}{Tr^3} + \frac{C_2}{Tr^5} + \frac{C_3}{Tr^7}\right) pr^2 +$$

$$+\left(\frac{D_1}{Tr^3} + \frac{D_2}{Tr^5} + \frac{D_3}{Tr^7}\right) pr^3 + \left(\frac{E_1}{Tr^3} + \frac{E_2}{Tr^5} + \frac{E_3}{Tr^7}\right) pr^4.$$

Difuzia produșilor și a reactanților la porii catalizatorului, s-a considerat ca un factor de eficiență care modifică viteza de reacție.

Sistemul de ecuații diferențiale care descrie fenomenele de difuzie s-a rezolvat printr-o integrare numerică Runge-Kutta. Acest algoritm de calcul a permis optimizarea conversiei prin maximizarea vitezei de reacție la nivel microcinetic, adică în funcție de compoziția fazei gazoase se stabilește temperatura optimă necesară realizării funcției-obiectiv. Programarea algoritmului s-a făcut în FORTRAN V pentru un calculator UNIVAC 1108. Acest program a fost conceput însă în așa fel, încît introducerea unui singur cod în datele de intrare poate solicita rularea programului, fie pentru simulare, fie pentru proiectare. În afara datelor inițiale uzuale, în cazul rulării pentru simulare trebuie stabilite volumele de catalizator atît în stratul adiabatic și în cel neadiabatic. În cazul proiectării unui astfel de reactor trebuie specificat de la început concentrația de monoxid de carbon impusă la ieșirea din straturi față de intrare și pasul de iterație cu care se dorește mărirea stratului de catalizator. Pornind tot de la o instalație aflată în funcțiune, s-a elaborat un alt model, statistic de data aceasta, care ține cont de reacțiile secundare.

S-au luat în considerare patru reacții secundare care duc la formarea de eter dimetilic, formiat de metil, propanol, butanol și metan. Modelul se compune din corelații între concentrațiile acestor produși în metanolul brut, în funcție de compoziția gazului de alimentare și a permis optimizarea parametrilor procesului pentru a minimiza compușii secundari în produsul de reacție [59].

La analiza economică a funcționării unui reactor de oxidare a bioxidului de sulf cu catalizator în straturi multiple, s-au evidențiat doi factori primordiali cu pondere majoră în prețul de cost: catalizatorul și transferul termic [60].

Modelarea propriu-zisă pentru elaborarea funcțiilor-obiectiv și de restricție se poate face în moduri diferite. Cele însă care au solicitat din nou viteza mare de calcul a echipamentelor electronice au fost de tip statistic.

Scopul optimizării unui sistem de două reactoare adiabatice de oxidare a bioxidului de sulf la trioxid de sulf pe catalizator pe bază de pentoxid de vanadiu, a fost determinarea repartiției catalizatorului în cele două reactoare pentru a obține un randament maxim [61]. Optimizarea încărcării reactoarelor a implicat optimizarea regimurilor de temperatură, prelungind

astfel și durata de exploatare a catalizatorilor. S-a analizat o variantă de răcire indirectă intermediară a produșilor din primul reactor și una de răcire directă prin injectarea unor reactanți proaspeți la intrarea în cel de-al doilea reactor. S-a renunțat la un model cinetic pentru a evita erorile de estimare experimentală a constantelor de viteză, utilizînd în prima instanță o metodă grafică de optimizare, pe baza datelor culese din proces. S-a elaborat apoi și o ecuație de regresie pentru calculul numeric al parametrilor optimi.

Ceea ce este interesant la această aplicație, este faptul că în final se demonstrează, că dacă forma ecuației de regresie s-a ales în mod corespunzător, ea poate fi derivată direct din formele ecuațiilor cinetice ale procesului, parametrii cinetici fiind înglobați în coeficienții de regresie.

De un model statistic s-a dovedit a fi cel mai indicat și pentru optimizarea unui reactor industrial de conversie a monoxidului de carbon cu abur [62]. Calculul raportului molar optim gaz/abur, S, pentru o concentrație minimă impusă de oxid de carbon, C, în funcție de debitul total de alimentare, F, s-a efectuat cu ajutorul unei ecuații de regresie de tipul $C=f(F, S)$.

Pentru același proces, s-au elaborat și modele hibride, compuse din ecuații de forma celei teoretice cu coeficienți determinați statistic pe baza unor experimente [63].

Procesul de obținere al hidrogenului prin conversia metanului cu abur printr-o cataliză eterogenă pe nichel într-un reactor tubular a fost modelat cinetic. De data aceasta sistemul ecuațiilor de bilanț molar de metan și de energie termică a fost de tip diferențial. Rezolvarea numerică s-a programat inițial pe un calculator IBM-7070, apoi pe IBM-360/40. Eficiența modelului și oportunitatea utilizării lui pentru instalațiile industriale a fost dovedită prin concordanța foarte bună a conversiilor de metan, a compoziției gazelor și a profilului de temperaturi calculate pe toate lungimea reactorului, cu cele experimentale, obținute pe o instalație-pilot [64].

Un reactor de oxidare parțială a metanului a fost supus de asemenea unui studiu de optimizare [65]. Pentru ajustarea rezultatelor experimentale, s-a utilizat metoda compensației statistice a măsurătorilor, prin rezolvarea unui sistem de ecuații conținînd multiplicatori Lagrange. Procesul s-a simplificat utilizînd doar trei reacții de tip concomitent și succesiv, cu viteze de reacție necunoscute. Sistemul de patru ecuații diferențiale, care descrie bilanțurile de materiale și bilanțul termic este integrabil atît analitic cît și numeric. Pentru a obține concordanțe mai bune ale modelului cu datele experimentale, s-au modificat unii coeficienți cinetici pentru a îngloba și efectul îmbătrînirii catalizatorului. Optimizarea modelului statist s-a realizat fie prin metoda Kuhn-Tucker, fie printr-o metodă de gradient.

Reacția Sabatier de obținere a metanului prin hidrogenarea bioxidului de carbon, pe catalizator de ruteniu, a constituit obiectul unui model dinamic [66]. S-au modelat zone distincte pentru catalizator, gazul reactant și agentul de răcire, precum și pentru perete și izolația exterioară. Gradientul de temperatură s-a considerat doar axial, nu și radial, permițînd simularea variației conductivității termice axiale în perete și în stratul de catalizator, cu temperatura peretelui ca variabilă dependentă; profilul de temperatură și conversiile au concordat foarte bine cu datele reale ale instalației. De la sistemul de ecuații diferențiale s-a trecut la diferențe finite pentru variația

conversiei și a temperaturii, iar simularea s-a făcut pe un calculator UNIVAC-1108 la o scară de timp 4,5 : 1.

Multe procese industriale comportă reacții chimice complexe și din acest motiv s-a acordat o atenție deosebită studiului și optimizării unor reacții simultane paralele și consecutive, stabilind criteriile pentru maximizarea selectivității catalizatorilor față de o reacție anumită. O astfel de reacție complexă este cea a gazeificării materiilor cărbunoase cu abur și hidrogen [67]. La acest proces, optimizarea a avut drept scop, stabilirea parametrilor optimi, în funcție de direcția în care se dorește deplasarea echilibrelor chimice. Dacă scopul urmărit este producerea de hidrogen, echilibrul trebuie deplasat în sensul reducerii reacției secundare dintre carbon și hidrogen, care duce la formarea nedorită a metanului.

Cracarea catalitică a constituit de mult un proces de mare importanță care a stat în atenția analiștilor de sistem. Optimizarea acestor instalații, în special a acelora care au adoptat procedeul în strat fluidizat, a vizat mărirea stabilității lor termice care este foarte mult influențată de gradul de cocsare a catalizatorului. Depunerile de cocs afectează atît randamentul și selectivitatea cracării, cît și viteza de dezactivare a catalizatorului. Spre deosebire de procedeul în strat fix sau mobil, în cazul procedeului în strat fluidizat, catalizatorul indică o distribuție foarte largă a carbonului pe granule. Pentru a putea ține cont de această distribuție în modelele de optimizare ale instalațiilor, s-a reușit elaborarea funcției de distribuție cu ajutorul unei metode numerice iterative pe un calculator [68]. Alți autori au utilizat funcții de distribuție a timpilor de staționare a particulelor de catalizator, pentru evaluarea unei activități medii a acestuia în modelele matematice elaborate [69].

Un alt model cinetic al cracării catalitice conține expresia vitezei de reacție în funcție de compoziția alimentării și de activitatea catalizatorului. Cu ajutorul unui calculator s-a reușit elaborarea unei ecuații de corelație a acesteia din urmă, cu concentrația hidrocarburilor aromatice grele din alimentare [70].

Probleme similare au apărut și au fost rezolvate și în instalațiile de reformare catalitică. Aici strategiile de optimizare vizau de exemplu stabilirea ciclurilor pentru regenerarea reactoarelor catalitice cu strat fix, presupunînd o dezactivare uniformă a catalizatorului de-a lungul fiecărui reactor [71]. De fapt, modelele țin cont de dezactivarea funcției acide a acestora [72]. Modele deosebit de eficiente au fost acelea care deși simple și elaborate pe baza unor date experimentale, au fost utilizabile atît pentru proiectarea, cît și pentru optimizarea unor instalații de reformare catalitică [73.]

S-au elaborat programe de calculator și pentru optimizarea instalațiilor de tip Claus pentru recuperarea sulfului din gazele de rafinărie. Unul dintre acestea a constat din module de programe pe fiecare utilaj în parte și a permis maximizarea gradului de recuperare a sulfului, corelat cu debitul de alimentare, temperatura de reacție și selectivitatea catalizatorului [74].

De o flexibilitate considerabilă a fost modelul de optimizare liniară a unei instalații de polimerizare a etilenei la benzină, aplicat într-o rafinărie canadiană, care permite, pe baza a trei algoritmi diferiți, maximizarea fie

a beneficiului total, fie a randamentului total de benzină, fie a conversiei totale de etilenă [75].

Ca o problemă cu parametrii distribuiți a fost tratată reacția industrială a hidroclorurării acetilenei în condiții de dezactivare a catalizatorului [76]. Mecanismul stabilit de Wesselhoff, duce la o cinetică exprimabilă printr-un sistem de ecuații diferențiale, care se rezolvă prin integrare Runge-Kutta de ordinul patru. Funcția-obiectiv minimizează cheltuielile de producție, stabilind valori optime pentru debitele și raportul reactanților, temperatura și presiunea la intrare în reactor și temperatura de răcire.

Un procedeu industrial mai complex este clorurarea metanului la tetraclorură de carbon în strat fluidizat de catalizator.

Pentru acest procedeu s-a propus un model de reacție bifazică cu amestecare perfectă și substituție ideală în faza densă. Condițiile optime de operare ale procesului au rezultat dintr-un model matematic, care descrie efectele raportului molar clor/metan, ale temperaturii, ale vitezei spațiale și ale înălțimii patului fluidizat, asupra performanțelor reactorului [77].

O aplicație deosebit de eficientă a calculatoarelor a fost descrisă la optimizarea unei instalații de sinteză a glicerinei prin oxidarea alcoolului alilic cu apă oxigenată în soluție apoasă [78]. Este un exemplu deosebit de semnificativ pentru felul în care tehnologia chimică, devenită mai demult descriptivă, este readusă azi la bazele ei științifice, datorită aplicării calculatoarelor. Mecanismul reacțiilor parțiale a fost formulat de Raciczewski și cuprinde trei etape: hidroliza oxidativă a trioxidului de wolfram la acid wolframic, epoxidarea alcoolului alilic de către acesta (reacția determinantă de viteză) și, în final, hidroliza alcoolului epoxi. Din punct de vedere cinetic, este vorba de reacții consecutive de ordinul pseudo-întîi.

Pentru proiectarea sau simularea unei instalații tehnologice, luarea în considerare doar a acestor faze a fost insuficientă, deoarece tocmai produșii secundari rezultați din reacții parțiale neglijate (acroleina, eterii ciclici, eterul glicerinalilic etc.) au condiționat parametrii instalației de purificare. S-a renunțat atunci la formularea cinetică, mult prea complexă, a procesului și s-a elaborat un model statistic. La început s-au efectuat experiențe factoriale de tipul 2^5, analiza dispersională demonstrînd că influența concentrației catalizatorului nu este semnificativă, în timp ce conversia procesului este condiționată de temperatură, concentrația apei oxigenate și de efectul interacțiunii concentrației alcoolului alilic cu *p*H-ul.

Pentru aceste variabile semnificative s-au elaborat funcții statistice de costuri. Funcția-obiectiv completată în final cu forme pătratice de corelare a prezentat o formă de șea. Pentru a putea ține cont de restricții, s-a încercat aplicarea metodei pantei celei mai înclinate a lui Box și Wilson, însă ar fi fost necesare prea multe experimente, astfel că s-au combinat foarte ingenios metodele regresionale cu tehnica gradientului, stabilind într-adevăr condițiile optime de operare, adică acelea care duc la cheltuieli de producție minime, în urma a numai 14 zile de experimentare.

În sinteza organică, majoritatea proceselor de oxidare sînt de tip concomitent, sau consecutiv, iar tot în majoritatea cazurilor, produsul urmărit este tocmai unul rezultat intermediar. Pe de o parte, temperatura maximă

a unor astfel de reacţii este limitată de viteza relativă de formare a produsului intermediar util şi de deteriorarea catalizatorului, în timp ce temperatura minimă este limitată de condiţiile obţinerii unor conversii rezonabile. Optimizarea unor astfel de reacţii îşi propune deci, stabilirea profilului optim de temperaturi de-alungul reactorului şi a secvenţelor optime de regenerare a catalizatorului.

O aplicaţie tipică pentru o astfel de optimizare a fost cea dintr-o instalaţie de oxidare a benzenului la anhidridă maleică, proces din care rezultă, atît printr-o reacţie paralelă cît şi una succesivă, bioxid de carbon prin oxidare totală [79].

Unul din procesele industriale de o importanţă deosebită pentru obţinerea polimerilor este cel de dehidrogenare catalitică a etilbenzenului, proces pentru care specialiştii firmei Montecatini au elaborat un model de simulare numerică în scopul determinării condiţiilor optime de operare a reactorului adiabatic cu două straturi de catalizator. Este vorba de un model quasicinetic programat în FORTRAN V pe UNIVAC-1108, coeficienţii lui fiind ajustaţi pe baza prelucrării datelor reale de funcţionare ale instalaţiei, care urma a fi dotată cu un calculator de proces [80].

Probleme interesante de optimizare a ridicat şi reacţia de saponificare cu hidroxid de sodiu a esterului dietilic al acidului adipic. Experimentările în vederea stabilirii modelului s-au desfăşurat într-un reactor tubular cu manta. Reacţiile consecutive de ordinul doi au avut loc în fază lichidă. Modelul reactorului cu curgere de tip piston, a cuprins o expresie a coeficientului de transfer termic în funcţie de lungimea tubului. Temperatura ideală de reacţie şi profilele optime de flux termic la perete s-au stabilit prin utilizarea principiului de maxim a lui Pontriaghin, în scopul obţinerii unei concentraţii maxime a monoesterului în produsul de reacţie. Integrarea numerică a sistemului format din patru ecuaţii diferenţiale ordinare s-a făcut în 61 de paşi şi a durat 2—3 secunde pe un calculator IBM 7090 [81].

Optimizarea proceselor de hidrogenare catalitică a acizilor graşi sintetici şi a alcoolilor alifatici a fost posibilă pornind de la experimente planificate de tip factorial [82].

Importanţa proceselor petrochimice desigur că a atras asupra lor atenţia tehnologilor din ţara noastră, în scopul de a descoperi punctele înguste din instalaţiile existente, de a optimiza aceste instalaţii şi în ultimă instanţă, de a demonstra oportunitatea unor calculatoare de proces în instalaţiile supuse analizei.

S-a menţionat în acest sens, optimizarea fluxurilor de materiale într-o instalaţie de oxid de etilenă prin programare liniară. Fără a mări consumul de etilenă, doar prin stabilirea şi controlul unor regimuri optime de reacţie şi de absorbţie, se poate obţine o creştere a conversiei utile în etilenoxid, încărcînd instalaţia în mod raţional. Creşterea în medie cu 9% a conversiei s-ar traduce printr-o creştere a producţiei de etilenoxid cu 9,25% [83].

Metodele matematice de modelare şi optimizare au fost aplicate cu succes în unele procese chimice din industria intermediarilor pentru coloranţi. Astfel s-a modelat, pe baza unui mecanism de reacţie cunoscut, monodiazotarea aminelor aromatice şi descompunerea sărurilor de diazoniu în soluţii apoase acide [84].

Tabelul 6

Procese chimice complexe optimizate cu ajutorul calculatoarelor electronice

Procesul chimic	Referința
1	2
Esteri din alcooli și cloruri de acil	[86]
Reducerea SO_2 cu H_2S cu cat. dizolvat în fază lichidă	idem
Monoclorurarea metanolului cu HCl în prezență de $ZnCl_2$	idem
Hidrogenarea reziduurilor de la distilarea țițeiului	idem
Hidrogenarea uleiurilor grase	idem
Hidrogenarea α-nitrocaprolactamei	idem
Polimerizarea etilenei la presiune înaltă	idem
Oxidarea metanolului	idem
Reducerea SO_2 cu H_2S pe bauxit	idem
Dehidrogenarea i-propanolului la acetonă pe catalizator CuO-ZnO	idem
Obținerea acetilenei în flacără oximetanică în pat fluidizat	idem
Oxidarea acidului clorhidric la clor	idem
Oxidarea *o*-xilenului pe V_2O_5	[86] [87]
Polimerizarea caprolactamei	[86] [88]

(continuare) tabelul 6

1	2
Polimerizarea catalitică a izopropilenei	[88]
Dimerizarea propilenei la 2 metil-pentenă	[89]
Obținerea benzenului	[91]
Oxidarea naftalinei la anhidridă ftalică	[90]
Fotopolimerizarea acetatului de vinil	[86]

Un model de regresie liniară multiplă a fost conceput pentru descrierea reacției de sulfonare a toluenului. Metoda de optimizare utilizată, a pantei celei mai înclinate, a urmărit maximizarea conversiei în acid metatoluensulfonic [85].

Desigur că șirul aplicațiilor nu se oprește aici, ci aceste exemple au urmărit să demonstreze pe de o parte, modurile în care pot fi abordate problemele de optimizare ale proceselor chimice, iar pe de altă parte, diversitatea proceselor în care aceste tehnici și-au croit un drum plin de succes.

O trecere în revistă a celor mai recente și mai semnificative procese chimice optimizate cu ajutorul tehnicii de calcul electronic s-a făcut în anul 1972, la „*Al V-lea Simpozion European de Inginerie Chimică*," de la Amsterdam [86]. În tabelul 6 se sintetizează cîteva din aplicațiile care nu au fost descrise mai pe larg în acest capitol.

2.3.2.4. *Optimizarea instalațiilor complexe*

Dacă modelarea și optimizarea proceselor unitare sau a unor utilaje de reacție se poate realiza relativ simplu, optimizarea complexelor industriale, de capacitate foarte mare și de un grad foarte avansat de interdependență a instalațiilor componente, este deosebit de dificilă. Pe de altă parte, corelațiile cantitative, calitative și economice între variabilele dependente și cele perturbatoare nu mai pot fi cunoscute, corelate și utilizate prin calcul manual, astfel că foarte multe instalații deosebit de complexe produc în condiții mai mult sau mai puțin diferite de cele optime.

Dificultățile în optimizarea unor astfel de instalații provin în primul rînd din dificultățile de modelare a subsistemelor componente. Este foarte greu de argumentat pe bază de precedențe, că o analiză de sistem în sine poate fi eficientă, mai ales fiindcă situațiile precedente nu pot fi aproape nicioadată similare cu cele specifice. Ori, analiza de sistem necesită date

reale de funcţionare pentru modele şi pentru aceasta necesită posibilităţi atît de a efectua experienţe, cît şi de a măsura parametrii şi de a prelua analize la frecvenţe mari de timp. Divergenţele provin din faptul că, cu cît un sistem tehnologic este mai complex şi optimizarea ei mai necesară, cu atît realizarea cerinţelor amintite anterior devin mai problematice, în primul rînd din motive economice. Pe de altă parte, beneficiile care s-au obţinut în urma acestor analize de sistem au fost însă şi cele mai remarcabile, adică pe măsura eforturilor depuse. Aceste succese au creat încă în anii 1965–1970 precedenţele care au stat la baza implementării de noi şi noi calculatoare electronice, practic, în toate ramurile industriei chimice. Ele au dovedit virtualilor beneficiari de astăzi ai calculatoarelor, că nu există practic procese industriale moderne, complexe şi oricît de bine proiectate, pentru care să nu se descopere rezerve noi de capacitate de producţie care să justifice elaborarea modelelor matematice, optimizarea acestora şi chiar implementarea unor calculatoare de proces.

Cele mai tipice exemple în acest sens le-au constituit complexele de obţinere a olefinelor prin piroliza hidrocarburilor uşoare şi ale benzinelor. În urma analizei acestor procese în instalaţii moderne de capacităţi foarte mari, concluziile s-au îndreptat în toate cazurile spre utilizarea calculatoarelor de proces şi din acest motiv, aplicaţiile în timp real se vor descrie în partea a treia a lucrării. Aici se vor descrie doar cîteva din cele mai semnificative aspecte ale elaborării modelelor subsistemelor, necesare înţelegerii formulării funcţiilor-obiectiv deosebit de complexe şi a restricţiilor. Modelele de optimizare sînt evident atît de vaste, încît rezolvarea lor se face pe calculatoare mari, independente de sistem, ceea ce justifică descrierea lor în această parte a lucrării.

Aplicaţia cu cel mai mare succes în domeniul petrochimiei cea mai temeinică analiză de sistem, de altfel, care a obţinut şi Premiul Reginei pentru inovaţie tehnologică, este cea de conducere cu un calculator de proces TRW 330 a unei fabrici de olefine; uzina nr. 4 din Wilton a lui I.C.I. [92] [93]. Optimizarea acestei uzine este privită ca cea a unui subsistem, alte subsisteme fiind reformarea catalitică, instalaţia de extracţie a butadienei şi cea de separare a aromatelor, fără analiza cărora nu se pot formula funcţiile de costuri pentru obţinerea olefinelor. Examinarea sistemului general a arătat că pentru obţinerea obiectivului propus-beneficiu maxim-modelul foarte mare de programare liniară este constituit din circa 800 de ecuaţii şi inecuaţii, care înglobează circa 600 de variabile (în afara preţurilor).

Identificarea variabilelor, clasificarea lor (reglate, perturbaţii, măsurate, calculate, etc.), stabilirea limitelor de restricţie de calitate şi tehnologice şi deducerea corelaţiilor dintre variabile pe de o parte şi între variabile şi beneficiu pe de altă parte, a constituit o vastă muncă de inginerie de sistem. Doar după o foarte laborioasă analiză a tuturor subsistemelor s-a putut estima cu siguranţă suficientă rentabilitatea implementării unui sistem de calcul electronic în timp real şi concluzia a fost, că nici un alt mijloc în afara unui calculator de proces nu ar fi putut duce la exploatarea cu eficienţă maximă a acestei uzine cu o capacitate proiectată de 200 000 t/an etilenă.

Cele 800 de ecuaţii şi inegalităţi care definesc corelaţiile între variabile şi mărimile de răspuns pe de o parte şi restricţiile pe de altă parte sînt relativ

simple, luate ca atare, adică ele permit calculul de exemplu al produşilor care se obţin din cuptoarele de cracare, în funcţie de variabilele reglate ale procesului. În cazul cuptoarelor s-au elaborat circa 20 de ecuaţii pentru concentraţiile în gazul cracat a 8 produse gazoase şi a circa 12 produse lichide.

Restricţiile s-au referit la debitele maxime suportate de utilaje, la temperaturi maxime, precum şi la limite de calitate (de exemplu: cifra octanică). Aproximările liniare folosite în formularea ecuaţiilor de restricţie în cadrul modelului impun o atenţie deosebită la utilizarea lor, deoarece condiţiile-limită trebuie redefinite automat cu ajutorul altor ecuaţii de corelaţie care leagă utilajele între ele.

Un exemplu semnificativ îl constituie restricţia în funcţionarea unei coloane de distilare, formulată ca un debit maxim de alimentare. Acesta însă este definit de capacitatea de răcire a vaporilor de vîrf şi de capacitatea de vaporizare a lichidului din bază, deci este calculat pentru un reflux necesar pentru un regim stabilit. Dacă se modifică însă compoziţia alimentării, din modelul coloanei va rezulta o altă temperatură optimă din bază şi o altă raţie de reflux minimă. Aceasta va modifica atît consumul de agent frigorific în răcitorul de reflux, cît şi consumul de agent de vaporizare în refierbătoarele din bază. Evident că în acest caz nici restricţia de debit nu mai poate rămîne variabilă.

Subsistemul cracării a arătat însă, că sensibilitatea beneficiului la modificările variabilelor şi la reactualizarea restricţiilor procesului justifică utilizarea unui procedeu de optimizare mult mai precis decît acela de programare liniară a sistemului global. În mod similar, limita fixată pentru viteza de cocsare este un raport minim hidrogen/carbon din produsele lichide de cracare, care la rîndul lui, depinde şi de variabilele dependente ale cracării. Tot ca funcţii ale variabilelor procesului de piroliză se consideră şi limitările fluxului după cuptoare:

— căldura maximă de intrare în prima coloană de separare;
— energia maximă pentru compresorul principal;
— energia maximă a compresoarelor de etilenă şi propilenă care furnizează agenţii frigorifici.

Funcţia-obiectiv a subsistemului a urmărit maximizarea beneficiului. Metoda centrelor utilizată în acest caz constă din dirijarea funcţiei-obiectiv către maxim, cu o viteză proporţională cu produsul distanţelor dintre centru şi restricţii. Reactualizarea modelului cracării devine necesară din cauza nestaţionarităţii procesului. Se ţine cont din acest motiv, de variaţia în timp a unor perturbaţii ale procesului:

— gradul de cocsare, care modifică atît coeficientul de transfer termic şi implicit distribuţia temperaturilor, cît şi pierderea de presiune pe reactor şi implicit echilibrul reacţiilor de descompunere termică;
— cocsarea răcitoarelor cu ulei, care ridică de asemenea presiunea la ieşirea din sistemul de cocsare şi reduce eficienţa recuperării căldurii pentru generarea aburului de înaltă presiune;
— modificarea compoziţiei alimentării;
— variaţiile temporare ale calităţii apei de răcire, care afectează gradul de condensare al aburului rezidual de la compresoare şi implicit, turaţia şi presiunea la aspiraţie, cît şi în sistemul de cracare.

Dimensiunile vaste ale sistemului global nu permit însă proceduri automate de reactualizare ale restricțiilor. În timp ce pentru o strategie globală optimală se pot renunța la unele detalii, tactica locală de reglare automată necesită procedee mult mai riguroase, motiv din care s-a utilizat o metodă de exploatare a gradientului, cunoscută sub denumirea *metoda centrelor*. Pentru modelul cuptorului tubular s-a definit o funcție de severitate: raportul a două produse caracteristice de cracare. Această funcție s-a corelat apoi cu debitele de benzină și de abur, precum și cu temperatura de ieșire din cuptor și presiunea de aspirație a compresorului de gaz cracat, pentru fiecare cuptor în parte. Producția fiecărui produs a fost exprimată ca o funcție de severitate și presiunea parțială a hidrocarburilor la ieșirea din reactor. În timp ce modelul liniar al optimizării globale conține valori fixe ale restricțiilor, modelul local al subsistemului consideră restricțiile drept funcții ale variabilelor și ale răspunsurilor. Este vorba aici de fapt o stabilire de tip predictiv a parametrilor și de o reactualizare după abatere a restricțiilor. Cele cinci restricții definite pentru fiecare cuptor în cazul aplicației de la Wilton au fost:

— căldura maximă introdusă în fiecare cuptor;
— viteza de formare a carbonului;
— debitul minim de abur în alimentare;
— temperatura maximă a pereților cuptorului;
— temperatura maximă la ieșirea din răcitorul cu ulei.

De exemplu, restricția privind căldura maximă introdusă în fiecare reactor nu este fixă, ci depinde atît de cei patru parametrii reglați, cît și de compoziția gazului cracat.

Ceea ce a rezultat fără echivoc din aplicația de la Wilton, a fost recunoașterea faptului că analiza de sistem însăși și optimizarea modelului global cu o funcție-obiectiv economică a fost una din cele două căi prin care s-au obținut beneficii remarcabile. A doua sursă de beneficii a fost evident conducerea cracării cu un calculator de proces. Odată cu extinderea capacității complexului de etilenă de la Wilton cu încă o linie, pe atunci cea mai mare din lume, de 450 000 t/an etilenă, pentru conducerea acestui uriaș industrial au apărut probleme noi și mai complexe care au necesitat extinderea modelelor de optimizare cu alte programe, toate cu caracter economic în final. S-a construit un model de simulare Monte Carlo a producției și a consumului de etilenă pentru a putea rezolva situațiile de fluctuație a stocurilor, provenite din variația planificată dar și neplanificată a cererii și a ofertei [94]. Modelul a presupus cunoașterea producției, a randamentelor și a perioadelor de revizie, iar opririle de avarie au fost simulate statistic. El a permis calculul probabilistic al stocurilor pentru orice perioadă dată.

Prin simularea variațiilor în compoziția benzinelor de alimentare, ale cererilor pe piața europeană, ale circulației vagoanelor etc., modelul a devenit o unealtă deosebit de eficientă la dispoziția conducerii complexului.

Alte programe de optimizare parțială sau globală a unor uzine de etilenă au fost aplicate cu succes în Franța. Modelele cuptoarelor de piroliză au fost de tip hibrid, cinetic-statistic [95]. Modelul cinetic al cracării cu abur s-a construit din ecuația conversiei de-alungul tubului în zona de radiație, ecuația temperaturii de cracare și ecuația pierderii de presiune. Acest sistem de ecuații diferențiale s-a integrat pe un calculator numeric. Pentru a

caracteriza cît mai exact proprietăţile materiei prime, evitînd analize continue cu echipamente costisitoare, s-au elaborat corelaţii statistice între unele proprietăţi măsurabile continuu mai uşor, cum ar fi densitatea şi indicele de refracţie, şi compoziţia benzinelor.

Şi specialiştii din industria petrochimică română, au elaborat studii de optimizare a instalaţiei de piroliză a etanului şi a propanului de la Brazi [96]. Pentru secţiunile de cuptoare, de fracţionare a gazelor şi de conversie a acetilenelor s-au elaborat ecuaţii de regresie care în final au fost înglobate într-un model de optimizare rezolvat prin programare liniară. Funcţia-obiectiv a fost formulată ca maximizare a beneficiilor totale. O analiză economică a dus în cazul special al acestei aplicaţii — o uzină de capacitate mai mică — la concluzia că optimizarea periodică a modelului se poate face pe un calculator electronic universal off-line, reglarea procesului urmînd a se face pe baza unor ecuaţii matematice transpuse în diagrame, cu ajutorul cărora operatorii stabilesc condiţiile optime de operare, în funcţie de caracteristicile materiei prime şi de restricţiile procesului.

O aplicaţie similară, însă la o uzină de capacitate şi de complexitate mult mai mare a fost abordată la Combinatul petrochimic Piteşti.

Modelarea în acest caz a vizat însă reglarea directă prin calculator a principalelor bucle din instalaţie şi a necesitat formulări matematice mult mai complexe, care să ţină seama şi de dinamica proceselor chimice şi de separare. Fiind o aplicaţie în timp real, ea va fi descrisă în partea a treia a lucrării.

Formularea strategiei de conducere şi definirea funcţiei-obiectiv a optimizării unui complex de olefine poate fi făcută în moduri diferite. Spre deosebire de aplicaţiile amintite anterior, la cea de la Lacq (Franţa), funcţia-obiectiv a fost maximizarea producţiei de etilenă. În ceea ce priveşte modelul cracării, s-a apelat la prelucrări statistice de date. Astfel, conversiile în produşii de cracare au fost exprimate ca funcţii polinominale de severitate. Semnificativ a fost însă, că odată cu introducerea unui calculator de proces, corectitudinea modelului s-a confirmat în mod edificator: diferenţele dintre compoziţiile calculate şi cele analizate pe fiecare serpentină în parte au fost de $\pm 0{,}1\%$. Pentru optimizarea întregii instalaţii s-a folosit metoda centrelor, utilizată şi în alte aplicaţii similare [98].

BIBLIOGRAFIE

1. Boudart, M. În: Chem. Eng. Progress, vol. **58**, nr. 7, iulie, (1962), p. 73
2. Hasse, B., Ioachim, G. În: Chem. Technik, vol. **22**, nr. 1, ian. (1970), p. 21
3. Seinfeld, J. H., Mc. Bride, W. L. În: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., vol. **9**, nr. 1 (1970), p. 53
4. Gautier, M., Levasseurs, J. *The Use of Electronic Computers for the Control of Chem. Processes.* First European Simposium of Dechema, 5—6 march, 1968, Tutzing, p. 41
5. Grohé, F. *Datenverarbeitung in der Chemischen Grossindustrie IBM Customer Executive Seminar, Data.* Processing in the Chemical Industry, Poiana Braşov, România, 12—14 Julie, 1973
6. Nogita, S. În: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., vol. **11**, nr. 2 (1972), p. 197
7. Murthy, A. K. S. În: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., vol. **12**, nr. 3, julie (1973), p. 246

3. Calculatoare de proces

3.1. Necesitatea, oportunitatea şi eficienţa calculatoarelor de proces în industria chimică

Nu au trecut nici două decenii de la omologarea în 1975, a primului calculator electronic pentru un proces chimic, un BR-300 al firmei Bunker-Ramo Corp. [1] şi de la punerea în funcţiune a acestuia, în 1959, pentru conducerea unei instalaţii de polimerizare catalitică din rafinăria din Port Arthur (Texas) a societăţii Texaco Inc. [2]. Numai după patru ani, în 1963, a fost pus în funcţiune primul calculator în regim de comandă directă numerică (DDC) [3]. Se pare că este vorba de un calculator Argus-200, al firmei Ferranti Ltd., Anglia, implementat într-o fabrică de sodă, după procedeul amoniacal, al firmei I.C.I., Anglia, menţionat într-o altă sursă [4].

Cîteva cifre vor ilustra în continuare evoluţia calculatoarelor de proces şi a acelora utilizate în industria chimică, precum şi ponderea acestora în totalul echipamentelor electronice de calcul.

Din cele 50 000 de calculatoare electronice aflate în funcţiune în anul 1970, numărul calculatoarelor destinate conducerii proceselor industriale s-a situat între 2 000 [5] şi 3 500 [6], în funcţie de referinţe, însă este probabil şi mai mare, ţinînd cont de o altă sinteză, realizată în 1972, în care se menţionează 3 600 de calculatoare de proces implementate încă din anul 1968 [7]. Din acea lucrare rezultă evoluţia acestora şi prognoza dinamicii implementării lor, cum se observă din fig. 10.

După anul 1973 statisticile diferă foarte mult unele de altele, deoarece numărul aplicaţiilor a devenit foarte mare şi calculatoarele de proces au început să fie fabricate pe module în serii mari. Ele sînt considerate astăzi componente aproape firești ale echipamentelor de automatizare ale instalaţiilor mari şi sînt în mod curent oferite împreună cu tehnologiile industriale în ofertele furnizorilor acestora. S-a estimat că la nivelul anului 1980, în chimie vor exista aproape 100 000 de calculatoare de proces.

În anul 1969 existau aproape 700 de calculatoare electronice utilizate exclusiv în industria chimică şi de prelucrare a ţiţeiului, din care circa 100 de calculatoare în timp real au fost implementate în Europa [8].

În aceeași perioadă, s-au publicat rezultatele unei anchete internaționale cu privire la aplicațiile calculatoarelor în industria chimică și de prelucrare a țițeiului, din care s-a desprins ca idee de bază, că în 50% din cazuri, ele s-au utilizat pentru supravegherea menținerii valorilor prescrise ale regulatoarelor, în ambele ramuri industriale, în timp ce aplicațiile reglării directe numerice au fost cu 50% mai numeroase în industria chimică, decît în cea de prelucrare a țițeiului [9].

Una din cele mai cuprinzătoare statistici ale aplicațiilor calculatoarelor de proces în industria de prelucrare a țițeiului, în cea petrochimică, în extracția și în distribuția produselor petroliere, a fost făcută anual, începînd din 1959, de către G.L. Farrar, în revista „The Oil and Gas Journal". Datele din aceste statistici [2, 10, 11, 12, 13, 14, 15] permit aprecierea ritmului, aproape exponențial, al creșterii numărului de calculatoare noi, puse în funcțiune (fig. 11 a și b), al numărului total de proiecte de acest gen (fig. 12), la nivel mondial și în SUA, cît și alcreșterii numărului de tipuri de calculatoare, care au ajuns la peste 100 în 1970 (fig. 13).

Desigur că cifrele sînt încă sub nivelul real, deoarece nu cuprind și calculatoarele produse în Uniunea Sovietică și multe alte țări socialiste, printre care și România.

Aceste statistici sînt desigur utile, ele cuprind însă și o serie de aplicații în timp real în controlul unor echipamente analitice, în testarea turbinelor, al calității semiconductorilor sau în studiul și simularea proceselor, deci nu propriu-zis în reglarea sau supervizarea proceselor industriale.

În afară de ritmul evoluției din acest domeniu, ceea ce este semnificativ în aceste date, este faptul că aplicațiile la nivel mondial au cunoscut un progres remarcabil, aplicațiile din S.U.A. constituind începînd din 1970, doar 50% și apoi chiar mai puțin din totalul acestora.

Apariția calculatoarelor electronice de proces și aplicațiile lor, nu au fost în nici un caz fenomene de lux și de comoditate, ci necesități obiective, bine determinate de evoluția economică industrială din jurul anului 1960. Încă de la început s-au analizat factorii care au condiționat introducerea calculatoarelor de proces în industria chimică [3]. În condițiile unui ritm foarte susținut de creștere a producției chimice s-a impus în primul rînd reducerea cheltuielilor de fabricație în exploatarea instalațiilor, în scopul creșterii rentabilității lor. Datorită diversificării producției și a uzurii morale tot mai rapide a procedeelor tehnologice, a fost necesară reducerea investițiilor specifice, prin utilizarea cît mai completă și multiplă a utilajelor.

Producțiile de mare tonaj, realizate pe linii de capacități foarte mari și utilaje cu potențiale energetice deosebit de ridicate, au reclamat exploatarea lor în condiții de eficiență economică maximă datorită surselor potențiale de pierderi materiale, proporționale cu capacitatea instalațiilor respective.

Concomitent a crescut și severitatea legislației în domeniul protecției mediului înconjurător, ceea ce a dus la un control mult mai riguros al proceselor chimice în vederea reducerii substanțelor toxice și poluante, eșapate în atmosferă sau în apele reziduale. În ultimii ani a apărut din nou necesitatea deosebit de stringentă de economisire a resurselor naturale, îndeosebi

a țițeiului și a gazelor naturale. Raționalizarea consumului se traduce evident într-o prelucrare cît mai completă și valoric superioară a acestora, prin obținerea unor randamente cît mai mari în produse utile și a unor grade de recuperare cît mai avansate ale produselor secundare, rezultate din procesele petrochimice.

Corelat cu aceste cerințe ale industriei chimice moderne, se impune atingerea acestor obiective cu consumuri minime de energie electrică și termică, optimizînd regimurile tehnologice. Chiar și din enumerarea acestor imperative rezultă că este necesară o optimizare continuă, eficientă a instalațiilor chimice și petrochimice, realizabilă, evident, doar cu ajutorul calculatoarelor în timp real. Desigur că realizarea obiectivelor amintite presupune anumite performanțe ale calculatoarelor de proces, în funcție de nivelul la care se impune implementarea lui. Posibilitățile unui calculator de proces au fost menționate de fiecare producător în parte [16], însă, în general, toate permit realizarea unui număr mare de sarcini foarte diverse, iar ceea ce diferă, sînt doar caracteristicile tehnice. În fig. 14 se redau principalele facilități oferite de un calculator de proces din industria chimică, implementat la diferite nivele de complexitate. Avantajele oferite tehnologilor de un calculator electronic de proces ar putea fi sintetizate astfel:

a) *vizualizarea în paralel a unui număr mare de informații exacte* despre parametrii procesului, sub formă numerică, prin intermediul perifericelor de afișare;

b) *creșterea disponibilității și a fiabilității instalațiilor tehnologice* prin oprirea planificată, raționalizată a acestora, reducerea numărului de opriri neplanificate și prin pornirea lor în condiții optime și în timp minim;

c) *prezentarea continuă a unor caracteristici funcționale semnificative* ale performanțelor proceselor (grade de impurificare a pereților unor schimbătoare de căldură, factori de severitate ai proceselor de cracare, activități și selectivități ale proceselor catalitice, eficiențe de inițiere ale promotorilor reacțiilor de polimerizare etc.), ca informații cu un grad înalt de comprimare;

d) *eliminarea din activitatea operatorilor tehnologici, a lucrărilor de rutină* legate de completarea registrelor de operare și întocmirea bilanțurilor și eliminarea verificărilor de rutină din activitatea automatiștilor;

e) *crearea posibilității executării unor operații precise* în urma unor decizii logice și rapide, criteriile decizionale fiind obiective și nu supuse influenței subiective ale unor tehnologi sau executanți diferiți de la schimb la schimb;

f) *optimizarea corelată, în timp real, a tuturor proceselor din instalații*, urmărind un anumit obiectiv, dar care și el este flexibil, în funcție de strategia generală de conducere a secției și a unității productive.

Pornind de la oricare din aceste performanțe, se poate demonstra că aceste echipamente au devenit necesare. De pildă, pentru primul fapt menționat anterior, este suficient să se observe, că tendința actuală în construcția aparatelor de măsură și control este compactizarea și miniaturizarea lor, ajungîndu-se azi pînă la limita de citire a acestora și că panourile de comandă devin supraaglomerate. Pentru viitor se prevede că unui operator tablonist îi vor reveni pentru operare pînă la 100 de bucle de reglare, ceea ce va depăși limitele posibilităților fizice și psihice ale acestuia [17].

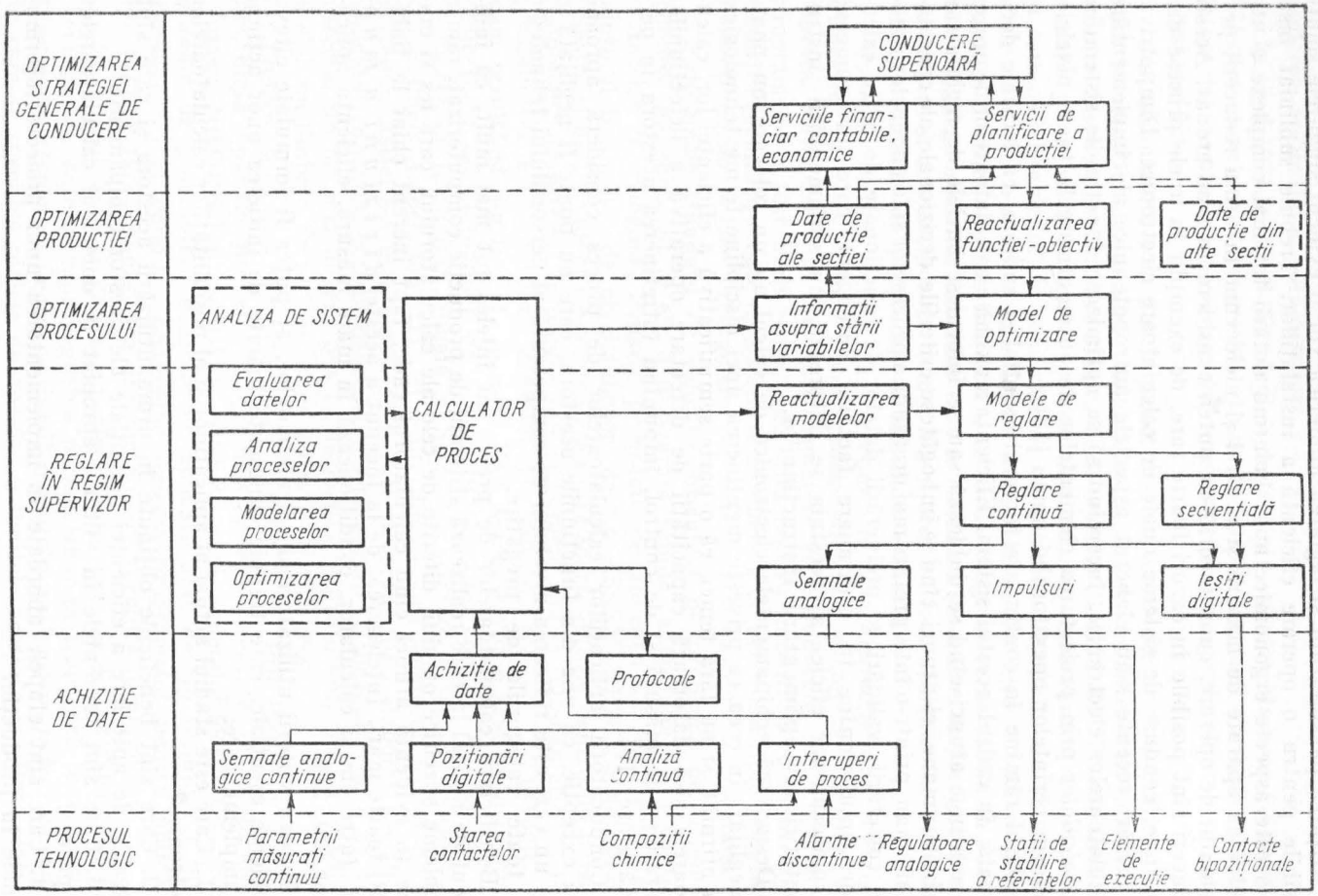


Fig. 14. Principalele funcțiuni ale unui calculator de proces.

Afișarea parametrilor și reglarea numerică vor fi evident singurele soluții posibile pentru o operare eficientă a instalațiilor. Trebuie subliniat însă, că aceste aspecte ergonomice apar în urma dotării tot mai complexe a utilajelor cu aparate de măsură și control și nicidecum în urma reducerii personalului de operare, cum uneori s-ar putea considera în mod eronat. Aceste reduceri sînt posibile în cazuri foarte rare, de exemplu în unele procese discontinue, conduse de sisteme duale de calculatoare electronice. Dimpotrivă, în lucrări recente s-au elaborat aspectele antropotehnice ale implementării calculatoarelor electronice, încercînd să se optimizeze funcțiunile sistemului *om-calculator* prin proiectarea elementelor de automatizare la toate nivelele, conform cerințelor operatorului uman [18].

Omul rămîne în continuare factorul esențial și suprem, ca ierarhie decizională, în cadrul acestui sistem. Eficiența maximă a calculatoarelor de proces nu se atinge atunci cînd se dublează sau se înlocuiesc buclele de reglare sau deciziile umane, ci atunci cînd se îmbogățesc criteriile decizionale ale operatorului uman, printr-o interpretare mai profundă a proceselor și fenomenelor, datorită colectării, validării și prelucrării datelor de funcționare de către calculator. Omul rămîne în continuare factorul inteligent care programează calculatorul, iar eficiența acestuia se datorează, nu suplimentării instrumentației ci suplimentării instrucțiunilor.

Desigur că echipamentele electronice de calcul au un rol care nu poate fi neglijat, în ceea ce privește menținerea unei discipline ferme tehnologice. S-a afirmat și nu fără temei, că o parte semnificativă a eficienței lor, calculatoarele și-o datorează capacității de detectare operativă a defecțiunilor aparatelor de măsură și de control, impunînd întreținerea acestora în perfectă stare [19].

Conducătorii aplicațiilor calculatoarelor de proces consideră aproape fără excepție, că una din funcțiunile acestora, care nu poate fi neglijată în nici un caz, este ridicarea nivelului de competență al personalului tehnologic de toate categoriile de pregătire.

Beneficiarii calculatoarelor de proces au înțeles tot mai mult, că indiferent de nivelul la care realizează sistemul de producție computerizat, rămîn probleme specifice omului, diferite de cele ale calculatorului, care ies și mai bine în evidență atunci cînd calculatorul cade, fapt inerent chiar la fiabilități foarte mari. Înțelegerea, de la început a acestei *diviziuni a muncii* între om și calculator, condiționează în mare măsură, eficiența aplicațiilor [20, 21].

Pentru viitorii utilizatori ai calculatoarelor, ar putea fi formulate cîteva probleme esențiale, care trebuie cunoscute înainte de inițierea unor acțiuni de implementare:

1. Care este stadiul actual al aplicațiilor și al posibilităților calculatoarelor electronice?
2. Care sînt beneficiile obținute în urma utilizării acestora și care sînt criteriile de apreciere a eficienței potențiale ale acestor echipamente?
3. Care sînt tendințele în viitorul apropiat în domeniul calculatoarelor de proces?
4. Care sînt etapele abordate în implementarea unor proiecte informaționale în producție?

5. Care sînt mijloacele de realizare a obiectivelor propuse, legate de reglarea optimală a parametrilor?

În anul 1971, prof. R. P. Hughes de la Universitatea Madison (Wisconsin, SUA) a caracterizat progresele atinse în ultimii zece ani cu ajutorul calculatoarelor de proces, în ceea ce privește principalele aspecte ale implementării acestora [22].

S-a subliniat că s-au pus la punct metode excelente pentru analiza fluxurilor informaționale, analiza variabilelor și elaborarea alternativelor de optimizare. Sisteme de simulare dinamică, de tipurile CHESS, CHIPS sau PACER, bazate pe tehnici iterative, permit optimizarea bilanțurilor de materiale și termice. Problematică mai rămîne în schimb, determinarea și utilizarea unor date fizico-chimice sub forme parametrice. În ceea ce privește nesiguranța deciziilor calculatoarelor, s-au făcut progrese remarcabile în cunoașterea și diagnosticarea factorilor care le cauzează și anume: imprecizia datelor de intrare și a ecuațiilor de model. Cu succes au fost utilizate însă în aceste scopuri, sisteme de programe de simulare stohastică.

Modelele statice utilizate la început au fost perfecționate, permițînd utilizarea în calculator, a unor modele eficiente, dinamice, în timp real. Durata perioadelor de modelare, simulare și introducere în exploatare a programelor a fost mult redusă, datorită măririi fiabilității echipamentelor, datorită facilității create de sistemele de operare cu acces multiplu și datorită perfecționărilor aduse programelor de detectare a erorilor de program.

Programele standard de aplicații, orientate pe probleme de tehnologie chimică au cunoscut și ele o dezvoltare rapidă, adaptîndu-se în continuu cerințelor tehnologilor. Primele programe de aplicații au fost realizate cu ajutorul limbajelor de nivel inferior, de tip ASSEMBLER, cu adresare pe registre și biți. Evident că acestea erau însă foarte dificile pentru un personal tehnologic neantrenat în programare și implicit, nu se foloseau eficient toate posibilitățile este adevărat, deosebit de variate, ale acestor limbaje. Așa cum rezultă și din fig. 11, în anul 1968 s-a observat o scădere a dinamicii aplicațiilor calculatoarelor de proces în ramurile chimiei. Cauzele au fost analizate la întrunirea anuală a Societății „Western Gas Processors and Oil Refiners Association" [11], și multe din ele sînt legate de partea de programare. Astfel s-a menționat, că fiecare program fiind elaborat specific pe aplicația concretă, soft-ul devenise foarte scump și incapabil de a se autocorecta, uneori nici nu era pus la dispoziția utilizatorilor, iar încercările de a elabora limbaje de reglare standardizate au dat greș.

Trebuie subliniat că toate aceste constatări au fost făcute la circa doi ani după apariția primelor programe-standard orientate pe probleme de chimie: PROSPRO al lui IBM și BICEPS a lui General Electric Co.. Aceste sisteme de programare generale de aplicații sînt de tip formular („fill-in-the-blanks") și permit tehnologilor scrierea programelor pentru aplicațiile lor proprii fără cunoașterea instrucțiunilor specifice programării.

Au apărut apoi și variante perfecționate, cum ar fi PROSPRO-II [23]. Achiziția de date și supravegherea parametrilor se realizează foarte simplu, fiind necesară pentru fiecare variabilă măsurată analogic o *„fișă de variabilă"*, în care se specifică plajele de operare și limitele acestora și cîteva date ale

aparatului de măsură, necesare conversiei semnalului analogic în unităţile de măsură tehnice specifice. Mesajele de depăşire a limitelor sau de revenire între acestea sînt tipizate prin program. Pentru calculul unor variabile nemăsurate sau acţiuni specifice, impuse în condiţii stabilite de variaţie a parametrilor, se utilizează „acţiuni generale" şi „ecuaţii generale" sub forma tot a unor fişe, pe care se specifică relativ simplu, un algoritm de calcul sau un şir de operaţii logice.

Caracteristică pentru acest program standard de aplicaţie, este clasificarea variabilelor în variabile — obiectiv, variabile manipulate şi perturbatoare. Reglarea este realizată prin intermediul unei „ecuaţii de ajustare", din care rezultă valoarea noii teme ale variabilei manipulate, calculată în aşa fel, încît variaţia perturbaţiilor să fie compensată, pentru a menţine constantă variabila-obiectiv. Acest tip de reglare predictivă a fost aplicat de exemplu, cu ajutorul unui calculator IBM-1800, în complexul de piroliză a benzinelor din cadrul Combinatului Petrochimic Piteşti şi va fi ilustrat într-un capitol următor. PROSPRO-II a fost destinat reglării în *regim ghid-operator* şi cu ajutorul staţiilor de stabilire a referinţelor regulatoarelor pneumatice („set-point station"), iar apoi în varianta III, reglării în regim DDC.

Programele de tip „fill-in-the-blanks" au fost într-adevăr utilizabile comod de către tehnologi, însă în primele variante s-au dovedit a fi prea rigide şi ocupau mult spaţiu inutil de memorie. Numărul programelor FORTRAN, acceptate de programele generale de aplicaţie, au fost limitate la început, iar tipul informaţiilor furnizate de calculator, operatorului uman, prea stereotipe. Ele nu permiteau un mod de conversaţie eficient între om şi echipamentul electronic.

Au apărut atunci alte limbaje generale de aplicaţie, specifice proceselor chimice, cum este AUTRAN al lui Control Data Co. [24]. De data aceasta, a fost vorba de un limbaj simbolic evoluat, de formă liberă, care utiliza instrucţiuni formate din termene în clar, uşor inteligibile de tehnologi, şi datorită spaţiului mic necesar de memorie, puteau fi parţial sau integral rezidente în memoria centrală, lucru indispensabil reglării în regim DDC. Caracteristici similare are şi limbajul general POL al lui Taylor Instruments, Process Control Div. [25] destinat în special proceselor industriale discontinue.

Aceste tipuri de programe generale prezentau o vădită tendinţă spre flexibilizarea mijloacelor de programare, necesitînd însă, pe de altă parte, o muncă apreciabilă de rutină, deoarece instrucţiunile de citire, conversie, comparare cu limite şi tipărire a mesajelor, trebuiau scrise pentru fiecare variabilă în parte, ceea ce la cîteva sute de variabile era destul de incomod. S-au adus în continuare noi îmbunătăţiri soft-ului de aplicaţii, elaborîndu-se limbaje modulare de nivel intermediar, de tip MACRO-ASSEMBLER, pentru scrierea unor programe speciale, care puteau lucra împreună cu programele generale de achiziţie a datelor.

În general, astfel de programe au fost destinate calculatoarelor *dedicate*, adică destinate exclusiv unui anumit proces, fără posibilităţi de lucru în diviziune de timp sau multiprogramare. Desigur că acest sistem de soft a fost impus de necesitatea reducerii memoriei acestor minicalculatoare şi deci lipsa de spaţiului de memorie mare, necesar compilatoarelor limbajelor simbolice. Un astfel de sistem de programare a avut la început calculatorul

System/7 al lui IBM [26]. Programele FORTRAN sau MACRO-ASSEMBLER, trebuiau compilate pe calculatoare-gazdă (host computer), programul-obiect fiind încărcat apoi prin cititor de bandă pe calculatorul de proces, dacă acesta lucra independent, sau păstrat în calculatorul supervizor, dacă acesta era cuplat în regim de satelit la acesta din urmă.

Calculatorul românesc F E L I X C32-P dispune de asemenea de un sistem de programe de tip „fill-in-the-blanks" pentru achiziția de date și reglare și de macroinstrucțiuni asambloare pentru rutine speciale [27].

Preferînd compromisurile, adică elaborarea unor combinații de programe care să permită atît achiziția de date standardizate, cît și îmbunătățirea unor programe scrise în FORTRAN, în schimbul măririi memoriei unității centrale la 52 sau 64 K cuvinte, „minicalculatoarele" de tip S/7 ale lui IBM, nejustificîndu-și denumirea, și-au cîștigat un plus de eficiență [28].

Poate și mai interesante au fost aceste combinări de facilități, în programarea calculatoarelor de proces cu sisteme operative care permit rularea programelor FORTRAN, atît în aria de non-proces a memoriei *(background)*, (de exemplu, în scopuri de simulare), cît și în aria rezervată procesului (foreground), fiind apelate de rutinele sistemului de operare. Un astfel de program general de aplicație foarte recent este COMGEN, al firmei Taylor [29]. În ultimii ani au apărut limbaje simbolice de înalt nivel, combinări între ALGOL și COBOL, de tipul PL-1, însă ca mijloc de programare al aplicațiilor chimice în timp real, cum ar fi PL 1600 al lui Telemecanique Electrique [30].

Trebuie menționat în orice caz, că ordinea enumerării este cea a apariției lor sau cea a gradului lor de complexitate, însă în nici un caz cea a perfecțiunii sau a oportunității utilizării lor. Optarea pentru un limbaj sau *program-standard* de aplicație sau altul, nu se poate face, decît cunoscînd perfect aplicația care urmează a fi implementată pe calculator. A cunoaște aplicația, nu înseamnă doar a cunoaște fluxul tehnologic și aparatura de automatizare existentă, ci înseamnă a recunoaște buclele critice sau cele potențiale de reglare, a găsi explicația riguros tehnică a incapacității unor bucle clasice cu reacție (feedback), de a satisface cerințele procesului, de a întrevedea posibilitatea elaborării unor modele și algoritmi de reglare predictivă (feedforward) pentru bucle existente sau propuse, de a aprecia corect oportunitatea și eficiența unor bucle de reglare directă numerică.

În orice caz, alegerea unui sistem de programare a aplicației trebuie să țină cont, pe de o parte de flexibilitatea programelor și ușurința programării pentru tehnologi, iar pe de altă parte, de o utilizare eficientă a timpului și memoriei de calcul, precum și a perifericelor conversaționale. Pentru aplicații complexe este necesară utilizarea unor programe-standard pentru culegere de date, algoritmi de reglare directă numerică, optimizare și gestionare a fișierelor, cu posibilitatea de a le combina modular cu programe specifice de aplicație, care cuprind și algoritmi de calcul ai modelelor matematice, scrise în FORTRAN. Evident că trebuie avut în vedere însă și economicitatea achiziției sistemelor de programare, deoarece unele au început să fie brevetate și comercializate sub licență [31], sau doar închiriate. De asemeni, alegerea programelor de aplicații trebuie făcută, ținînd cont de un grad cît

mai avansat de independență de hardware-ul oferit și de compatibilitatea cu sistemele de operare, care permit comunicarea între calculatoare diferite.

În ceea ce privește optimizarea în timp real, în 1971 s-a apreciat că încă mai este mult de lucrat în acest domeniu [22]. Tehnicile aplicate sînt cele de programare liniară (mai ales în rafinării), metoda Simplex (pachetul de programe COP-Control Optimization Program), metoda centrelor (utilizată în cîteva instalații de obținere a etilenei) sau metode de gradient. Un studiu comparativ al unor tehnici de optimizare on-line de tipul gradienților și a celor de explorare a suprafețelor de răspuns, a fost elaborat în anul 1970 [32]. De obicei, aceste tehnici urmăresc producția maximă a unui anumit produs sau beneficiul maxim. Pentru instalații petrochimice noi, foarte mari, s-a maximizat rata de amortizare a investiției, prin algoritmi de programare în timp real a unor tehnici de explorare directă ortogonală, de gradient și iterative de tip Newton-Raphson [33]. Din cele menționate anterior rezultă posibilitățile deosebit de complexe ale calculatoarelor electronice de proces, iar beneficiile concrete obținute pe seama unor implementări ale lor au fost sintetizate în tabelul 7.

Tabelul 7

Efecte tehnico-economice ale utilizării calculatoarelor de proces

Instalația	Efectul	Valoarea	Ref. bibl.
Coloană de separare rece a etilenei	—Creșterea producției de etilenă —Scăderea consumului de frigorii	0,5% 15%	[34]
Reactoare de conversie cu hidrogen a acetilenei din etilenă-etan	—Reducerea pierderilor de etilenă	52% 1,2 mil. lei/an)	[35]
Instalație de cracare catalitică	—Creșterea randamentului de cracare —Creșterea randamentului în propan și izopentan —Reducerea cheltuielilor pentru gaze și uleiuri combustibile	4% 200 000 DM/an 250 000 DM/an	[17]
Instalație de sinteză oxo	—Creșterea randamentului în aldehidă butirică	8%	[36]

Dintr-un număr mare de aplicații s-au putut determina și cifre generale estimative, pe care se poate conta la introducerea unor calculatoare de proces: creșterea producției cu 2—5% și scăderea produselor secundare cu circa 50% [37]. S-a menționat anterior că pentru o alegere eficientă a echipamentelor de calcul pentru reglarea optimală a proceselor chimice este necesară cunoașterea și a tendințelor de evoluție în viitor a acestora. Evident că aceste

tendinţe au fost dictate de criterii de eficienţă economică, în special pentru cazurile în care, încă din faza de proiectare a instalaţiei, se va prevedea calculatorul de proces, ca echipament superior de reglare şi optimizare. Economicitatea sporită se va obţine prin înlocuirea regulatoarelor individuale cu interfaţă directă la proces, cu regulatoare cu funcţiuni multiple, care primesc toate semnalele de comandă de la calculator. Acest lucru va reclama, implicit, o siguranţă mare în exploatare şi uşurinţă în întreţinere. Tot din considerente economice, acolo unde acest regim de reglare directă numerică va fi rentabil, calculatoarele de proces vor trebui să fie foarte compacte şi mici, dedicate procesului.

Aşa cum a remarcat diverşi specialişti la ultimele reuniuni internaţionale, cum a fost Congresul IFIP/IFAC de la Zürich, în 1974 [38], viitorul informaticii în procesele chimice se poate sintetiza în trei noţiuni corelate: minicalculatoare, DDC şi fiabilitate mărită [39]. Dacă o reglare optimală, eficientă din punct de vedere tehnic şi economic, se poate realiza cu un calculator electronic de proces fără a fi minicalculator sau fără a utiliza DDC-ul, fără o siguranţă suficientă în exploatare a echipamentelor de calcul sau al elementelor electronice, nici o aplicaţie nu va putea fi eficientă, indiferent de tipul calculatoarelor, schemele de reglare sau sistemele de programe utilizate.

Elementele de calcul şi noţiunile legate de siguranţa în funcţionare a calculatoarelor de proces au fost dezbătute încă din anul 1968, la un colocviu organizat la Paris, consacrat calculatoarelor în aplicaţii în timp real [40]. S-a apreciat aici, că un calculator poate fi considerat *sigur*, dacă fiabilitatea sau probabilitatea de funcţionare este constant foarte aproape de unitate, ceea ce se poate realiza printr-o întreţinere constantă şi mai ales, printr-o autodiagnoză permanentă a erorilor proprii sistemului. Creşterea fiabilităţii se poate realiza prin trei mijloace: îmbunătăţirea calităţii materialelor, perfecţionarea exploatării echipamentelor şi utilizarea sistemelor cu unităţi centrale multiple. Siguranţa în prelucrarea datelor înseamnă pentru utilizator prelucrarea corectă, în timpii specificaţi a tuturor datelor, certitudinea efectuării comparaţiei corecte între valoarea curentă şi referinţă şi semnalizarea în timp util a tuturor situaţiilor de alarmă.

Elementele constructive ale circuitelor au fost caracterizate prin „indicele de cădere", care exprimă inversul intervalelor între două căderi, fiind independent de timp. Astfel, de exemplu, pentru circuitele integrate cu siliciu, $\lambda = 0{,}03 \cdot 10^{-6}$ /oră, ceea ce pentru 3 000 de circuite într-un sistem, înseamnă un interval mediu de 11 000 ore între două căderi.

Fiabilitatea, R, în schimb este o funcţie a timpului de funcţionare, t:

$$R = e^{-\lambda \cdot t}$$

şi exprimă procentual, probabilitatea ca sistemul să execute fără cădere, toate funcţiile pentru care a fost destinat, în condiţiile de funcţionare specificate, pentru perioada impusă. Fiabilitatea pentru 10 000 de ore a sistemului din exemplul anterior, va fi deci de: $e^{-0{,}03 \times 10^{-6} \times 10^4} = 0{,}9997$. Spre deosebire de aceste mărimi calculabile se utilizează foarte adesea indici cu un conţinut statistic apreciabil pentru echipamentele electronice, cum ar fi „intervalul mediu între căderi", (MTBF - Mean Time Between Failure) şi „durata medie de depanare" (MTTR - Mean Time To Repair). MTBF-ul exprimă

media intervalelor în care se poate spera că sistemul va funcționa fără căderi pînă cînd întreținerea lui va fi necesară.

Probabilitatea defecțiunilor ($e^{x} \cdot e^{-x}$) se poate calcula cu formula:

$$e^{x} \cdot e^{-x} = e^{-x}\left(1 + x + \frac{x^2}{2} + \cdots + \frac{x^n}{n}\right)$$

în care:

x este probabilitatea matematică a unei defecțiuni;
e^{-x} — probabilitatea de a nu avea defecțiuni (=fiabilitatea);
$x \cdot e^{-x}$ — probabilitatea de a avea o singură defecțiune;
$\frac{x^2 \cdot e^{-x}}{2}$ =probabilitatea de a avea două defecțiuni etc.

În cazul cuplării la calculatorul de proces, cu fiabilitatea $e^{-\lambda \cdot t}$, a elementelor de comandă, cu fiabilitatea $e^{-\lambda_c \cdot t}$, fiabilitatea sistemului integrat va fi:

$$R = e^{-\lambda \cdot t} + e^{-\lambda_c \cdot t}(e^{-\lambda \cdot t} - e^{-2\lambda \cdot t})$$

iar intervalul mediu calculat între două căderi:

$$\mu = \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda + \lambda_c} - \frac{1}{2 \cdot \lambda + \lambda_c}$$

Aceste considerații sînt deosebit de utile în analiza oportunității utilizării sistemelor dublate de calcul. MTBF-ul sistemelor dublate de calculatoare nu crește cu 100%, ci doar cu circa 50%, ceea ce este mai mult decît suficient, însă dacă durata întreruperilor este superioară timpilor de depanare, dublarea sistemelor devine inutilă, dacă acestea sînt capabile să-și detecteze singure erorile. Aceste noțiuni au devenit deosebit de importante odată cu apariția DDC-ului și cerințele utilizatorilor de calculatoare de proces au fost normate în 1963 de către *Diviziunea industriilor chimice și de prelucrarea țițeiului* din cadrul Institutului American de Standardizare [4]. Calculatoarele de proces destinate conducerii în regim direct numeric trebuie să posede cel mai înalt grad de fiabilitate, permis de nivelul tehnicii la zi și o disponibilitate de cel puțin 99,95% din timpul posibil de funcționare al instalației tehnologice sau maxim 4 ore de oprire pe an, în care să nu poată regla instalația, timp în care se includ și lucrările de întreținere curentă.

La primul Simpozion European Dechema din anul 1968, s-a afirmat că fiabilitatea calculatoarelor moderne, de construcție monolitică, depășește un an, fiind de circa 10 000 ore, iar întreținerea preventivă a echipamentelor destinate reglării directe numerice trebuie absolut exclusă [41].

Cunoscînd performanțele actuale și tendințele de viitor ale calculatoarelor de proces, eficiența lor în cîteva aplicații nu înseamnă în nici un caz, că un calculator oarecare va fi eficient într-o aplicație specifică, dimpotrivă, optarea pentru un sistem digital de conducere a unui proces și alegerea echipamentului se va face în funcție de aplicația respectivă, privită în contextul tehnic și economic specific [42]. S-au elaborat unele criterii estimative de oportunitate ale implementării calculatoarelor de proces. Astfel, s-a considerat o astfel de acțiune drept eficientă, atunci cînd cheltuielile variabile de producție depășesc 50% din valoarea produsului [43]. Oportunitatea intro-

ducerii unui calculator de proces este condiționată de sensibilitatea beneficiului la un număr mare de variabile, supuse la rîndul lor, unor variații importante. Investiția se poate considera rentabilă, atunci cînd valoarea producției suplimentare estimate depășește de cca. 15 ori valoarea ei [44].

Pentru un studiu tehnico-economic însă, aceste criterii sînt insuficiente, cu atît mai mult cu cît bazele și modurile de calcul economic diferă radical de la un sistem economic la altul. Studiul oportunității și eficienței tehnico-economice a introducerii unui calculator de proces într-o instalație oarecare, necesită o analiză de înalt nivel tehnic, denumită în mod curent „analiză de sistem", denumire împrumutată de la analiza sistemelor economice, cu care desigur concordă în principiu. Experiența sintetizată de-a lungul a douăzeci de ani în acest domeniu, a permis în 1973 formularea unei metodologii de elaborare a analizei proceselor chimice, sub denumirea de *„cele 9 puncte"* necesare de rezolvat în asemenea activități [45]:

— *Analiza economică:*

1. determinarea sensibilității economice a procesului la variațiile în operare curentă;
2. determinarea gradului de variație al parametrilor de operare;
3. definirea restricțiilor și determinarea gradelor de abatere de la ele;
4. calculul beneficiilor din funcționare, în condiții optime, cu respectarea restricțiilor.

— *Oportunitatea tehnică a unei reglări perfecționate:*

5. verificarea existenței aparatelor de măsură primare, a elementelor de acționare și a instrucțiunilor de operare;
6. evaluarea mărimii calculatorului, cu care se pot atinge beneficiile potențiale.

— *Analiza raportului cheltuieli/beneficiu:*

7. specificația configurației hardware;
8. determinarea costurilor pentru hardware, software și implementarea acestora;
9. decizia privind eficiența investiției.

Analiza de sistem este de fapt o activitate deosebit de complexă și care, deși este considerată uneori ca „proiectare", cuprinde mult mai mult decît atît. Ea trebuie să pornească de la prelucrarea electronică a datelor și să ajungă tot la aceasta, însă la un nivel superior. Analizele de sistem solicită din partea celor ce o elaborează, cunoștințe din toate domeniile de specialitate implicate în tehnologie chimică, ea fiind mai mult o activitate de inginerie, decît una de proiectare. Sensibilitatea beneficiului la variabilele procesului, semnificația abaterilor parametrilor de la cei optimi și variantele propuse pentru un sistem superior de conducere a procesului trebuie determinate și simulate metodic și matematic, ceea ce nu se poate face decît prin prelucrarea electronică a datelor de operare curentă.

Desigur că pe baza acestora, estimarea rezervelor posibile de valorificat, se face pe baza unei bune cunoașteri a operării instalației, a dotării ei cu elemente de automatizare și a posibilităților calculatorului de proces.

Analiza cost/beneficiu pentru diferite variante de conducere propuse și stabilirea nivelului de probabilitate, la care diferențele dintre acestea sînt

semnificative, necesită în majoritatea cazurilor, din nou prelucrări electronice de date.

În R. S. România elaborarea analizelor de sistem și a *studiilor tehnico-economice și de oportunitate* privind implementarea unor calculatoare de proces în instalații chimice se face pe baza unitară de către Centrul de calcul al industriei „Chimice".

Ceea ce este foarte important dar adesea neglijat, este faptul, că aceste studii și analize pot, într-un număr foarte mare de cazuri, să descopere rezerve și căi înguste ale fluxurilor tehnologice, să ofere date noi, insuficient cunoscute de tehnologii rutinați în unele cazuri și mai mult decît atît, să aducă soluții noi și eficiente de îmbunătățire a procesului tehnologic. Două exemple din cadrul activității Centrului de calcul al combinatului „Petrochimic" Pitești vor ilustra aceste avantaje potențiale ale analizelor de sistem. În cadrul unui *studiu tehnico-economic* privind introducerea unui calculator de proces într-o instalație de polimerizare a etilenei la presiune înaltă s-a urmărit, printr-o prelucrare statistică a datelor de funcționare ale acestei instalații corelația dintre parametrii de reacție și indicii calitativi de control curent, dintre parametrii de reacție și proprietățile fundamentale de structură, dintre proprietățile fundamentale și cele de control curent, precum și corelațiile dintre parametrii de reacție și proprietățile mecanice de tracțiune ale polietilenei de joasă densitate [46] [47] [48]. S-a reușit să se demonstreze, că indicii de calitate măsurați curent nu caracterizează semnificativ proprietățile de utilizare ale produsului, estimîndu-se avantajele materiale care s-ar putea obține prin achiziționarea unui echipament diferit de analiză continuă și conducerea instalației cu un calculator de proces. Cheltuielile de investiție se amortizează în mai puțin de un an. De asemeni, prin prelucrări electronice de date și chiar unele modele termodinamice s-a reușit o reglare mai bună a concentrației inerților de polimerizare din sistemul tehnologic, și au putut fi propuse soluții noi pentru reglarea unor bucle simple și cascade, care nu satisfăceau necesitățile regimului dinamic din instalație.

Al doilea exemplu este acela al unui „Studiu de oportunitate" privind conducerea cu un calculator de proces a unei instalații de sinteză a acrilonitrilului prin amonoxidarea propilenei. De data aceasta prelucrările electronice de date au demonstrat limitele largi de variație ale performanțelor reactoarelor catalitice și rezervele de capacitate ale secției de separare-recuperare, simulînd sensibilitatea beneficiilor la parametrii de operare și tipurile de catalizatori utilizați. Prelucrarea electronică a datelor cromatografice și de analiză chimică, aplicată off-line pe un alt calculator existent în combinat și practicată în mod curent de la întocmirea analizei de sistem, a permis reducerea perioadei dintre prelucrarea analizelor și luarea deciziilor de operare cu circa 60%, ceea ce a avut de asemenea un efect favorabil asupra exploatării instalației.

Rentabilitatea deosebită a perfecționării automatizării instalațiilor chimice pînă la nivelul superior — conducerea lor prin calculator — a justificat o creștere importantă la nivel mondial a cheltuielilor în acest scop, acestea ajungînd în 1972 la 10% din totalul costurilor instalațiilor tehnologice [49] (fig. 15, a), deși efortul de proiectare crește mai mult decît proporțional cu nivelul de automatizare al instalațiilor. Proiectarea algoritmilor de reglare

pentru procese discontinue cere un efort şi mai mare, decît pentru procesele continue (fig. 15, *b*).

În ultimii cîţiva ani, deosebit de avantajoase s-au dovedit a fi analizele de eficienţă economică ale utilizării minicalculatoarelor de proces şi în literatură au apărut abordări ale acestora pentru toate fazele de implementare de la achiziţia de date, pînă la controlul direct numeric [50].

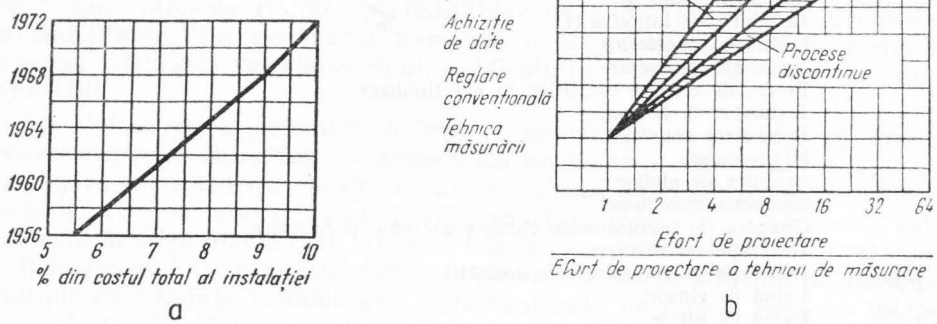


Fig. 15. Dinamica cheltuielilor pentru automatizarea proceselor chimice:
a — cheltuieli pentru echipamente de automatizare; *b* — cheltuieli pentru proiectarea sistemelor de automatizare.

Activitatea de analiză de sistem este abordată diferit în S.U.A. şi în alte ţări, unde diverse firme sînt orientate spre consulting informaţional în orice domeniu de producţie, nu numai în cel chimic. Firme ca Profimatix Inc., Bonner & Moore, TSAY şi altele, s-au specializat în elaborarea unor pachete de programe de aplicaţii pentru cele mai reprezentative procese din industria chimică, petrochimică şi de prelucrare a ţiţeiului. În cazurile în care întreprinderile beneficiare nu dispun de posibilităţile umane implicate în introducerea unor sisteme informaţionale, aceste firme preiau, în parte sau integral, sarcinile legate de întocmirea studiilor de oportunitate, proiectarea configuraţiei echipamentelor de calcul necesare, modelarea proceselor şi darea în exploatare a programelor de reglare şi optimizare a instalaţiei. În cadrul studiilor de oportunitate se apreciază, în urma unei analize economice aprofundate, instalaţiile din cadrul uzinelor, la care introducerea unui calculator ar fi rentabilă, se trec în revistă echipamentele cele mai moderne de reglare şi analiză a procesului, oportune pentru dotarea instalaţiei, se definesc funcţiile de reglare şi se proiectează programele de reglare. Astfel de studii se solicită de către beneficiari, uneori încă din faza de proiectare a unor instalaţii noi.

În cadrul unor alte proiecte s-au elaborat modele matematice ale proceselor complexe, destinate simulărilor în regim off-line, care permit tehnologilor un studiu aprofundat de inginerie în urma căruia, ei pot aprecia corect eventuala achiziţie a unui calculator de proces. În tabelul 8 se indică pro-

cesele tehnologice pentru care studiile de oportunitate privind dotarea lor cu calculatoare electronice au dus la concluzii favorabile.

Ţinînd cont de formularea unor probleme esenţiale care trebuie cunoscute înainte de iniţierea unor acţiuni de implementare a unor calculatoare de proces, menţionate la începutul acestui capitol, nu este suficientă, nici pentru

Tabelul 8

Procese tehnologice propuse pentru dotarea lor cu calculatoare de proces

Rafinării complete
Instalaţie de lubrefianţi
Distilare atmosferică
Instalaţie de cocsare
Proces de cracare catalitică în pat fluidizat
Instalaţie de hidrogen
Reformare catalitică
Hidrocracare
Complex de olefine
Extracţia butadienei
Complex de îngrăşăminte chimice azotoase şi fosforice
Instalaţie de alchilare
Instalaţie de reducere a viscozităţii
Uzină de ciment
Uzină de hîrtie
Oxid de etilenă
Sinteza amoniacului
Uzine de cauciuc sintetic
Amestecarea on-line a benzinelor
Procese de polimerizare a etilenei şi a propilenei
Procese discontinue din industria de produse farmaceutice, hîrtie fotografică, uzine de gaze, distribuţia hidrocarburilor prin conducte

tehnologi şi nici pentru analişti, cunoaşterea beneficiilor potenţiale care s-ar obţine cu un calculator, dacă nu se aprofundează şi posibilitatea realizării practice ale acestor tehnici superioare de reglare. Datorită progreselor tehnice remarcabile realizate în construcţia echipamentelor de reglare s-au obţinut succese importante în automatizarea proceselor tehnologice din industria chimică.

În unităţi industriale mari, există uneori chiar peste 10 000 de bucle de reglare, la proiectarea cărora s-au utilizat baze teoretice reduse şi care satisfac cerinţele de precizie şi stabilitate impuse de tehnologi. Datorită creşterii nivelului acestor cerinţe însă, creşte tot mai mult numărul aplicaţiilor, la care proiectanţii trebuie să apeleze la consideraţii teoretice substanţiale. Dificultăţile care apar în proiectarea optimă a unor bucle pretenţioase de reglare, sînt de două tipuri [36]: insuficienţa cunoştinţelor legate de comportarea dinamică a traseelor tehnologice de reglare şi domeniul limitat de aplicabilitate a teoriei de reglare liniară. Modelele liniarizate ale proceselor chimice, considerate drept trasee de reglare, singurele la care teoria reglării liniare este aplicabilă, nu dau uneori nici măcar rezultate aproximative corecte.

Odată cu apariţia calculatoarelor electronice, cele mai importante progrese s-au obţinut în două direcţii: dezvoltarea unor modele dinamice ale procese-

lor chimice și extinderea teoriei reglării liniare asupra sistemelor multivariabile. Conducerea proceselor pe baza modelelor lor dinamice cu un calculator de proces, prezintă avantaje multiple pentru tehnologi. Se reduce riscul obținerii unor produse neconforme, parametrii de operare nu pot ajunge în domenii periculoase, modificarea indicilor de calitate poate fi obținută chiar de către conducerea secției și mai mult chiar, însăși efortul de automatizare este redus, datorită sistemelor parțiale independente [51].

În rafinării și întreprinderi chimice, algoritmii de tip PID neliniari nu au fost mult timp aplicate, în principal din trei motive: obișnuința cu reglarea liniară, dificultatea realizării acestor funcțiuni cu echipamentele analogice convenționale și lipsa posibilităților de a prevede precis, domeniile de stabilitate. Prin rezolvarea numerică a algoritmilor neliniari, reglarea în regim DDC prin calculator elimină dificultățile legate de hard-ul analogic [52].

La elaborarea algoritmilor de reglare numerică s-au utilizat cu succes sistemele hibride de calcul. La proiectarea unor sisteme de reglare adaptivă, s-a cuplat un calculator analogic care simulează procesul chimic, cu unul numeric, care memorează și generează funcțiile neliniare și simulează calculatorul de identificare [53]. Această tehnică s-a putut extinde la probleme mult mai complexe, cum este reglarea optimală în timp, utilizînd regulatoare multiple cu referințe variabile sau reglarea directă numerică. Reglarea adaptivă a fost aplicată la controlul temperaturii de ieșire a produsului dintr-un schimbător de căldură, la controlul *p*H-ului în diverse procese chimice, precum și la alte sisteme tehnologice. Parametrii de reglare se pot autoadapta modificărilor variabilelor caracteristice ale traseului de reglare cu condiția să se cunoască relația matematică dintre acestea și adaptarea să se facă în timp util [54]. Schema unei astfel de reglări este redată în fig. 16, a.

Uneori relațiile matematice amintite sînt de tip statistic, regresional, impunîndu-se reactualizarea coeficienților de regresie în funcție de nestaționaritatea procesului, cauzată de fenomene de dezactivare ale catalizatorilor sau de înrăutățirea coeficienților de transfer termic, de pildă, Schema de reglare pe baza unui astfel de model incremental, este redată în fig. 16, b.

Relațiile matematice necesare reglării variabilele la intrarea și la ieșirea din proces pot fi modele analitice, construite pe baza cineticii și termodinamicii procesului, modele determinate prin tehnici pseudo-aleatorii, cum sînt cele de analiză dinamică a sistemelor multivariabile sau modelele statistice, din care fac parte și cele autoadaptive [55]. Identificarea dinamică a relațiilor dintre variațiile temporare ale mărimilor reglate în funcție de variabilele perturbatoare ale proceselor, s-a aplicat de pildă la reactoare catalitice continue [56] și la coloanele de separare la temperaturi joase [34].

În scopul estimării modelelor dinamice ale proceselor s-au utilizat și metode de identificare stohastică în timp real. Într-o astfel de aplicație, prin citirea valorilor de intrare și de ieșire din proces de către un calculator CAE-9010, s-a reușit estimarea parametrilor modelului de reglare al unor preîncălzitoare dintr-un pilot de reformare catalitică [57].

Stabilirea modelelor matematice ale proceselor și utilajelor chimice a permis introducerea unui nou sistem de reglare a acestora: reglarea predic-

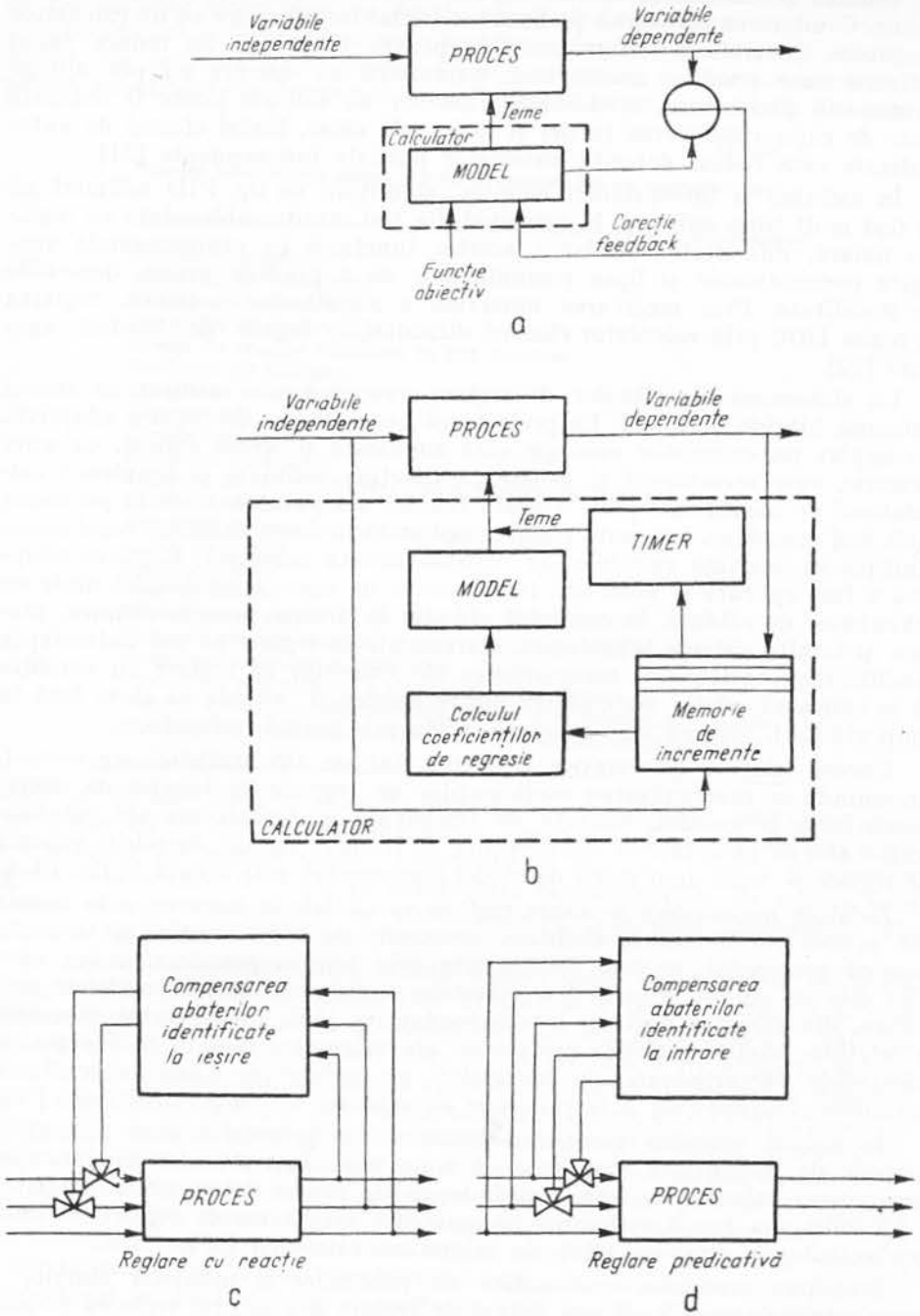


Fig. 16. Principii de reglare:

a — schemă de reglare autoadaptivă; *b* — schemă de reglare incrementală pe baza unui model statistic; *c* — principiul reglării cu reacție („feedback"); *d* — principiul reglării predictive („feedforward").

tivă (feedforward). Spre deosebire de reglarea clasică cu reacţie (feedback), modificările valorilor de intrare, în cazul reglării predictive, sînt cerute de variaţiile perturbaţiilor, deci ale unor mărimi de intrare, astfel că efectul acestora nu mai ajunge la ieşirea din sistem. Diferenţa principială între cele două regimuri de reglare rezultă din fig. 16, c, d.

Încă din anul 1961 s-a ajuns la concluzia că reglarea predictivă a proceselor chimice este deosebit de avantajoasă şi anume la acele aplicaţii, la care există posibilitatea executării unor analize continue cu mijloace economice, la care dinamica reacţiei poate provoca instabilitatea reglării sau acolo unde se justifică achiziţionarea unui calculator în timp real [58]. Ea a putut fi realizată doar odată cu implementarea primelor calculatoare de proces, deci la un nivel superior al cunoaşterii proceselor tehnologice, deosebirea între reglarea predictivă şi cea cu reacţie fiind cea dintre o abordare ştiinţifică şi una empirică a acestor probleme.

Poate fi important pentru un tehnolog de a cunoaşte modul de abordare al formulării algoritmilor de reglare predictivă şi se menţionează din acest motiv în tabelul 9 cîteva din aplicaţiile acestora la reglarea proceselor chi-

Tabelul 9

Aplicaţii ale algoritmilor de reglare predictivă

Tipuri de utilaje	Procesul chimic sau fizico-chimic	Referinţă bibliografică
Schimbător de căldură	Transfer termic abur-apă	[59]
Reactoare tubulare	Reacţii complexe paralel-succesive	[60]
Reactor cu agitare şi manta	Reacţie exotermă-ireversibilă, de ordinul II, omogenă, în fază lichidă	[61]
Separator lichid-vapori	Distilare	[62]
Evaporator cu circulaţie naturală	Procese de concentrare	[63]
Reactor gaz-lichid multizonal cu recirculare	Sinteze chimice	[64]
Reactor catalitic-sistem termofor	Cracare catalitică	[65]

mice. Este interesant că în unele cazuri concrete cele două tipuri de bază ale reglării au fost combinate în scopul obţinerii unor sisteme foarte eficiente de reglare. Astfel, s-a elaborat un sistem de reglare cu „feedback predictiv"

pentru un reactor continuu cu agitare de tip autoclav [66]. Acest sistem utilizează două semnale de reacţie de bază: un semnal de reacţie (feedback) de la analizorul efluentului şi un semnal predictiv de feedback, corespunzător diferenţei dintre valoarea măsurată şi valoarea generată de către modelul procesului, care corelează variabila controlată cu temperatura din reactor, măsurată continuu. Spre deosebire de sistemele de reglare directă cu reacţie, stabilitatea sistemului predictiv nu este afectată de întîrzierile datorate periodicităţii analizelor. În cazul staţionarităţii procesului, semnalul de feedback predictiv se anulează.

Desigur că în cursul evoluţiei calculatoarelor de la echipamentele analogice la calculatoare compacte destinate DDC-ului, şi concepţia regulatoarelor şi al interfeţelor de ieşire calculator-proces au marcat procese diferite de dezvoltare. Un fapt poate semnificativ pentru tendinţa şi căutările de a perfecţiona sistemele de reglare cu ajutorul tehnicii de calcul este acela, că nu doar calculatoarele au fost perfecţionate, în ceea ce priveşte compatibilitatea lor cu instrumentaţia de reglare ci, la un moment dat, pentru cazuri speciale şi instalaţii unde numărul mic de regulatoare nu justifică introducerea unui calculator, s-au digitalizat regulatoarele. La al III-lea *Congres Internaţional de Inginerie Chimică, Construcţii de Utilaje şi Automatizare* de la Marianske Lazne (R.S. Cehoslovacă), s-a expus realizarea unor regulatoare numerice multiple, bazate în principiu pe o reglare numerică cu cablaj fix, operînd după algoritmi PI incrementali, putînd realiza însă şi reglări în cascadă sau programate. S-a recomandat utilizarea lor în procese discontinue, cum ar fi procesele de distilare în şarje [67].

În proiectarea noilor echipamente de reglare, în ultimii zece ani s-a ţinut cont atît de posibilitatea cuplării lor fizice la calculatoarele de proces, cît şi la realizarea în continuare, a cerinţelor operatorilor tehnologi.

Raţionalizarea aparatelor de automatizare destinate buclelor care urmau a fi reglate prin calculator a fost impusă pe de o parte de existenţa în paralel a unor regulatoare analogice pe bucle independente de calculator, iar pe de altă parte de reducerea posibilităţii creerii unor confuzii de operare. Dat fiind că semnalele de ieşire din calculator sînt periodice, sînt necesare unităţi de memorare analogice, care păstrează un semnal continuu spre proces.

Utilizarea acestor sisteme noi de reglare a dus curînd şi la necesitatea de a prevedea un mijloc de reglare auxiliară (standby control), bazat pe bucle individuale convenţionale, în scopul asigurării securităţii instalaţiei în cazuri de defecţiune a calculatorului. Aici desigur că intervin şi importante probleme umane, în special în perioadele de trecere de la reglarea prin calculator la cea prin sistemul auxiliar. În aceste condiţii operarea poate fi deosebit de periculoasă dacă tehnologul nu poate intra în timp util în acţiune (după o perioadă de relativă inactivitate) şi este necesară, din acest motiv, o înţelegere foarte profundă de către tehnologi a funcţionării acestor sisteme. Termenul curent de „compatibilitate cu calculatorul" atribuit echipamentelor de reglare, se referă atît la realizarea unor funcţiuni de indicare cît şi de reglare auxiliară, ambele sub forme acceptabile de operatori.

Există două tipuri de ieşiri dintr-un calculator de proces, care necesită memorie analogică: ieşirile directe la elementele de execuţie (ventile, ser-

vomotoare etc.) și ieșirile la referințele regulatoarelor analogice. În principiu, s-au construit patru clase de stații de reglare, compatibile, cu calculatoarele de proces și care sînt azi comercializate [68]:

1. stațiile CM (Computer-Manual) care permit transmiterea semnalului de ieșire din calculator direct la elementul de execuție, cu posibilitatea de a menține sau modifica manual mărimea semnalului;

2. stațiile CAM (Computer-Auto-Manual) care permit în plus, posibilitatea menținerii automate a semnalului de comandă;

3. stații CAM cu referință acționată de un motor, care permit în plus, modificarea referinței regulatoarelor analogice;

4. regulatoarele analogice cu referințe acționate de un motor, la care funcția de reglare cu reacție este realizată de către regulatorul analogic, iar tema aparatului este fixată prin semnalul de la calculator.

Pentru fiecare aplicație în parte, tipul și numărul echipamentelor de reglare se impun a fi stabilite în funcție de necesitățile de reglare ale instalației respective și în funcție de efectul căderii calculatorului asupra evoluției procesului. Funcțiile de memorare analogică a semnalelor de ieșire din calculator se realizează diferit, de la caz la caz. Aceste semnale de ieșire din calculator pot fi trenuri de impulsuri și modulări de durată sau de amplitudini ale impulsurilor. În cazul stațiilor de modificare a referințelor („setpoint-station"), impulsurile din calculator acționează asupra unui motor care deplasează mecanic tema regulatorului. Memorarea analogică și securitatea sistemului este asigurată prin poziția motorului de acționare, care rămîne neschimbată la căderea calculatorului.

Cînd aceste stații sînt cuplate la regulatoare analogice convenționale, termenul curent utilizat pentru caracterizarea tipului de reglare este acela de „reglare prin calculator în regim supervizor" (Supervisory Computer Control-SCC). În cazul transmiterii semnalului de ieșire direct la elementele de execuție, principiul este cunoscut sub denumirea de „reglare directă numerică" (Direct Digital Control-DDC). Stațiile de reglare conțin în principal un modul de memorie. Semnalele de ieșire din calculator sînt convertite în semnale continue analogice care se modifică doar dacă sînt reactualizate de calculator. În această variantă, stațiile CM sînt utilizate pe o scară foarte largă deoarece, la căderea calculatorului, ultima valoare de ieșire este menținută pînă cînd operatorul trece pe operare manuală și o modifică.

Adaptarea la acest tip de ieșire, a unor stații de tip CAM, oferă buclelor de reglare deosebit de importante pentru proces și celor care posedă o dinamică pronunțată, atît posibilitatea unei reglări directe numerice eficiente pe baza unor algoritmi feedforward, cît și o siguranță deplină în funcționare clasică cu reacție, în cazul căderii calculatorului. De fapt, prin DDC calculatorul preia toate funcțiunile de reglare ale regulatoarelor convenționale, care pot fi deci eliminate, păstrîndu-se doar traductorul primar și elementul de execuție în mod individual pentru fiecare buclă. Pentru o instalație nou proiectată, introducerea de la început a unui calculator de proces destinat DDC, înseamnă comprimarea întregii camere de comandă într-un pupitru și cîteva dulapuri, reducerea cheltuielilor de automatizare la circa două treimi din costul unui sistem convențional de automatizare, simplificarea

operațiunilor de protocolare-bilanțare și evident, beneficierea de toate avantajele tehnice și materiale realizate prin optimizarea funcționării instalațiilor respective.

În afara unei fiabilități și a unei disponibilități foarte mari (așa cum s-a arătat la începutul acestui capitol), un calculator utilizabil în regim DDC trebuie să posede o precizie de cel puțin 0,1%, ceea ce înseamnă 1 parte la 1 024 (zece biți binari), atît la conversia intrărilor analogice în semnale numerice, cît și în operațiunile de calcul. De asemeni el trebuie să prezinte posibilități de conectare la un calculator ierarhic superior, de optimizare, și să permită o conversație ușoară și practică între operator și proces. Din punct de vedere constructiv, el trebuie să fie modular, cu componenții ușor accesibili și interschimbabili, iar pentru semnalele de ieșire, să posede elemente de memorare (back-up station) și să permită o trecere ușoară pe regim manual în cazul defecțiunii lor. Toate aceste recomandări au fost formulate de I.S.A. în 1963 [4].

Ținînd cont de sistemul secvențial de generare și transmitere a semnalelor de ieșire, semnalele de intrare se testează la intervale foarte mici. Intervalele maxime permise într-un astfel de sistem sînt:

— intrări de tip debite: la 1 secundă;
— teme fixate de operatori: idem;
— starea intrărilor de tip contact: idem;
— intrări de tip nivele și presiuni: la 5 secunde;
— intrări de tip termocuple: la 20 secunde.

Calculatoarele de conducere directă numerică pot fi utilizate în principal, în trei configurații:

1) calculator de proces independent (fig. 17 a);
2) calculator de proces conectat cu calculator supervizor (fig. 17 b);
3) sistem de calculatoare duale (fig. 17 c).

În primul caz, calculatorul de proces poate efectua și unele calcule de optimizare ale condițiilor de funcționare, urmărind anumite performanțe tehnologice, însă volumul acestora nu poate fi prea mare, deoarece, în primul rînd nu este timp de calcul suficient, ținînd cont de intervalele mici de achiziție de date și reglare, iar în al doilea rînd, creșterea spațiului de memorie, necesar programelor mari, ridică prețul echipamentului și scade eficiența investiției. Din acest motiv, astfel de sisteme nici nu au întotdeauna sisteme de operare cu multiprogramare sau divizare a timpului (time-sharing). Aceste observații sînt valabile și în cazul sistemelor duale.

Excepție fac instalațiile cu un număr mic de bucle reglate direct numeric și calculatoarele din generația a patra, cu viteze de calcul foarte mari. Sistemele interconectate de calculatoare ierarhice prezintă avantajul, că pentru reglare se pot utiliza calculatoare mici și relativ ieftine, programele de optimizare rulîndu-se pe calculatorul supervizor, care permite în aceiași timp și optimizarea corelată a întregii întreprinderi, calculînd teme reactualizate după criterii de eficiență economică globală, pentru calculatorul de reglare.

Desigur că problemele de hardware sînt esențiale în aceste aplicații, însă eficiența lor este condiționată cel puțin în aceeași măsură și de modul în care pot lucra operatorii tehnologi cu aceste sisteme. În acest sens, o impor-

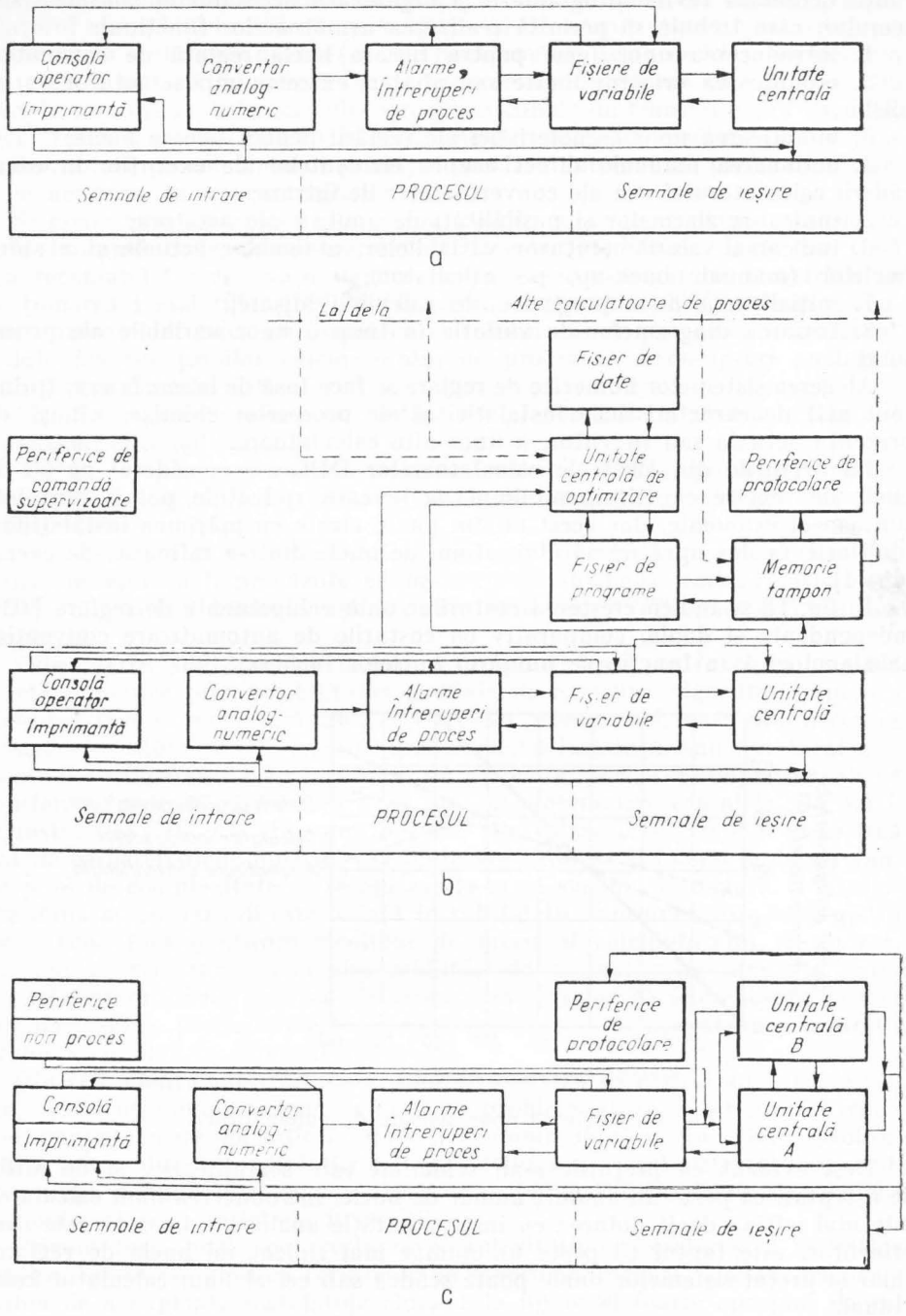


Fig. 17. Configurații de calculatoare de proces:
a — calculator de proces individual; b — sistem ierarhic de calcul; c — sistem dual de calculatoare.

tanță deosebită revine programării și organizării accesului la consolele sistemului, care trebuie să permită realizarea următoarelor funcțiuni:

1. introducerea unor teme pentru fiecare buclă reglată de calculator;
2. modificarea oricăror limite sau abateri extreme impuse tuturor variabilelor;
3. modificarea unor caracteristici ale reglării pentru fiecare buclă;
4. acționarea manuală direct asupra elementelor de execuție, în cazul căderii calculatorului sau ale convertoarelor de intrare;
5. indicarea alarmelor și posibilități de anula e ale acestora;
6. indicarea valorilor tuturor variabilelor, a temelor actuale și a stării buclelor (manual, back-up, pe calculator);
7. inițializarea unor programe de calcul și afișare;
8. trasarea diagramelor de variație în timp a unor variabile ale procesului.

Alegerea sistemelor numerice de reglare se face însă de la caz la caz, ținînd cont atît de caracteristicile instalației și ale proceselor chimice, cît și de prezența actuală sau în viitor, a unor alte calculatoare.

La prețurile din 1963 ale calculatoarelor DDC s-a considerat că 50 de bucle de reglare constituie minimul de la care aplicațiile pot fi rentabile sub aspect economic, dar acest minim poate crește cu mărimea instalațiilor. fiind oricum deasupra numărului minim de bucle dintr-o rafinărie, de exemplu [4].

În fig. 18 se indică creșterea costurilor unor echipamente de reglare DDC independente și duale, comparativ cu costurile de automatizare convențională analogică în funcție de numărul buclelor închise.

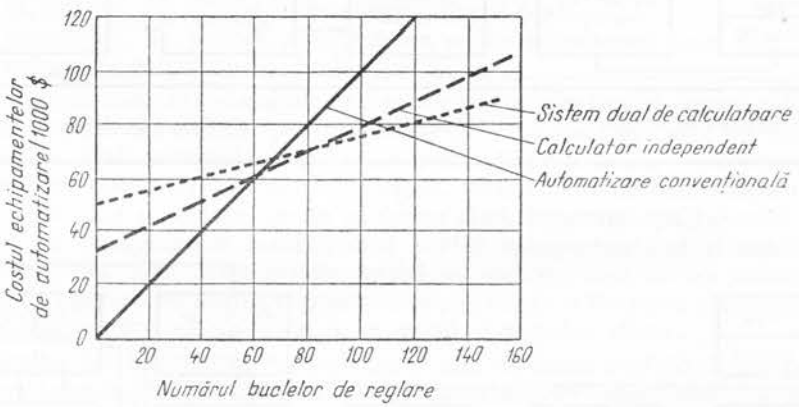


Fig. 18. Eficiența unor sisteme de automatizare.

Deși evident că prețurile s-au schimbat este semnificativ, și de altfel de așteptat, că peste un anumit număr de bucle, introducerea unui calculator este mai ieftină decît dotarea cu instrumentație analogică. Ceea ce este surprinzător, este faptul că peste un număr mai ridicat de bucle de reglare, chiar și prețul sistemelor duale poate scădea sub cel al unui calculator individual.

În afara fiabilității extraordinare ale acestor sisteme, ele dispun, pe calculatorul secundar, întotdeauna de spațiu și de timp pentru executarea unor programe în regim non-proces (în arie background), testarea lor și memorarea lor, acestea putînd fi utilizate și de programele de reglare care au acces la fișierele comune ambelor calculatoare. Prin canale de transfer rapid de date, calculatorul secundar posedă în permanență imaginea reactualizată a procesului, aflată pe calculatorul principal, putînd automat să preia toate sarcinile acestuia, la o eventuală defecțiune.

Se poate observa cu ușurință, că punctul-cheie, în jurul căruia se situează toate îmbunătățirile calculatoarelor DDC este fiabilitatea. Încă din 1964 s-au recomandat trei soluții de urmat, în vederea asigurării securității în funcționarea instalațiilor [69]: dublarea calculatorului 100% cu instrumentație analogică de back-up, dublarea calculatorului de proces cu o „rezervă" și dublarea funcțiunilor calculatorului de proces cu back-up-uri analogice doar pentru buclele critice.

Prima soluție este destul de costisitoare și necesită un studiu amănunțit al rentabilității aplicației.

A doua soluție se recomandă la bucle foarte multe și importante, precum și atunci cînd se justifică utilizarea „dublurii" pentru alte aplicații de calcul și optimizare.

Experiența a dovedit, că într-o instalație chimică, numărul buclelor critice, necesare a fi prevăzute cu back-up-uri analogice variază între 10% și 30% din totalul buclelor, astfel că *cea de a treia soluție pare a fi cea mai rezonabilă.*

Este foarte adevărat, că uneori se argumentează în favoarea reglării directe numerice prin posibilitatea acesteia de a utiliza algoritimi superiori PID-ului, însă se neglijează două aspecte. În primul rînd, dacă este necesară utilizarea acestora pentru buclele specifice unei instalații, sau nu. În al doilea rînd, verificarea lor în instalație nu se poate face prin simple funcții de transfer, ci necesită elaborarea unor modele matematice complete, pe părți, ale instalației [70]. La utilizarea buclelor de reglare DDC trebuie să se țină cont de caracteristicile buclelor existente sau propuse și numai de la un anumit grad de complexitate să se apeleze la acest sistem de reglare. O ierarhizare după aceste criterii este redată în tabelul 10. Noțiunea de „back-up" a fost extinsă însă și asupra mediului de lucru al calculatorului de proces. Într-adevăr, asigurarea unei disponibilități de ordinul celor amintite anterior este condiționată esențial de asigurarea surselor de alimentare în cazul căderilor scurte, parțiale, ale tensiunii, precum și a temperaturii și calității aerului recirculat în sala calculatorului.

Din cele menționate rezultă în mod evident că în cadrul analizei de sistem, există un număr extrem de mare de probleme, care se cer puse și rezolvate, pentru fiecare aplicație în parte și că numai după o cunoaștere aprofundată a procesului și a instalației se poate configura corect sistemul de calcul. Doar după o bună înțelegere a acestora se pot calcula indicatorii tehnico-economici ai unei astfel de investiții.

Oricum însă, odată cu creșterea complexității proceselor și a utilajelor chimice, odată cu sporirea cerințelor de precizie a reglării și odată cu necesitatea de a exploata instalațiile chimice la un nivel foarte apropiat de cel

Tabelul 10

Criterii de selecţie a sistemelor de reglare

Grad de complexitate	1	2	3	4	5
Ponderea în totalul buclelor (în %)	20	40	30	8	2
Condiţii	precizie necritică	precizie suficientă	precizie suficientă	bucle de reglare dificile	bucle de reglare dificile; la căderea calculatorului parametrii de reglare al regulatorului back-up trebuie să rămînă la ultima valoare dinaintea căderii
	scop: înlăturarea perturbaţiilor brute	modificări de teme rare	modificări frecvente de teme (bucle) incluse în bucle de cascadă sau de optimizare); modificări rare de parametrii	algoritmi de reglare superiori; la căderea calculatorului sînt suficiente teme fixe, stabilite în prealabil	
	reglări „din comoditate“	modificări rare de parametrii			
Tip de reglare	regulator analogic în instalaţie	regulator analogic în sala de comandă	regulator analogic în sala de comandă cu staţie de modificare a temei de către calculator (set-point station)	buclă DDC cu şi fără regulator analogic back-up	regulator analogic, cu fixarea temei şi a parametrilor de reglare de către calculator

al eficienței economice maxime, se poate afirma cu siguranță, că introducerea calculatoarelor de proces în industria chimică și de prelucrare a țițeiului, va aduce beneficii deosebit de importante economiei și științei.

BIBLIOGRAFIE

1. Brusset, H., Pingault, L. L. În: Chim. Industrie, vol. **99**, nr. 9, mai (1968), p. 1092
2. Farrar, G. L. În: Oil Gas, J., vol. **66**, nr. 53 (1968), p. 101
3. Amrehn, H. În: Comp. Praxis, vol. **6**, nr. 8 (1973), p. 229
4. Williams, J. T. În: Chem. Engng., vol. **71**, 2 martie (1964), p. 97
5. Kaltenecker, H. În: Regelungstechnische Praxis, vol. **11**, nr. 1 (1969), p. 13
6. Grigoriu, I. *Utilizarea calculatoarelor electronice în industria chimică* (lucrare de sinteză), CDICP, București, 1970, p. 3
7. Oetker, R. În: Regelungstechnik u. Prozessdatenverarb., vol. **18**, nr. 4, apr. (1970), p. 149
8. Niculescu-Mizil, E. *Efecte economice ale folosirii calculatoarelor electronice în conducerea proceselor tehnologice în industria chimică*, CDICP—București, 1970, p. 113
9. Bayley, S. I. În: Contr. Eng., vol. **16**, nr. 1, ian. (1969), p. 86
10. Farrar, G. L. În: Oil Gas J., vol. **65**, 11 dec. (1967), p. 96
11. Farrar, G. L. În: Oil Gas J., vol. **67**, 8 dec. (1969), p. 109
12. Farrar, G. L. În: Oil Gas J., vol. **68**, 7 dec. (1970), p. 83
13. Farrar, G. L. În: Oil Gas J., vol. **69**, 6 dec. (1971), p. 92
14. Farrar, G. L. În: Oil Gas, vol. **70**, 6 nov. (1972), p. 55
15. Farrar, G. L. În: Oil Gas J., vol. **71**, 5 nov. (1973), p. 51
16. Fenn, M. P, Fux., A. În: Chem. Proc. Eng., vol. **52**, nr. 10, oct. (1971), p. 61
17. Hay, D., Kuhn, J. În: Chem. Ind., vol. **23**, nr. 10, oct. (1971), p. 668
18. Geiser, G. În: Regelungstechnische Praxis-Prozessrechentechnik, vol. **12**, nr. 6, dec. (1970), p. 208
19. Ishihara, Z. În: Chem. Econ. Eng. Rev., vol. **4**, nr. 1, ian. (1972), p. 18
20. Tuff, G. G. În: The Chem. Eng., nr. 241, 1970, p. 260
21. Lees, F. P. ibidem, p. 263
22. Hughes, R. R. În: Chem. Ing. Techn., vol. **43**, nr. 7 (1971), p. 485
23. * * * IBM *Application Program H 20-0261-0, 1800 Process Supervisory Program (PROSPRO-1800), Application Description*
24. * * * CDC-1700 *Automatic Utility Translater.* Data Acquisition and Control System (AUTRAN-DACS) Publ. No. 39 644 500
25. * * * *TAYLOR Digital Control System 1010*/POL Process Oriented Language
26. * * * *IBM System*/7 Modular System Programs (MSP/7), GC34-0013
27. * * * *Manual de prezentare și exploatare a sistemului de programe pentru calculatorul Felix C-32P*, vol. **5**, IPA, București, 1973
28. * * * *IBM System/7 Process Control Program* (PCP/7), GH 19-7007-0
29. * * * *TAYLOR Digital Control System 1010*/COMGEN Process Programming System
30. * * * Télémécanique Electrique, Calculateurs T-1600, M.P. 7902, 1 119 034/00.38.01
31. Roehl, W. H. În: Chem. Ing. Techn., vol. **42**, nr. 6 (1970), p. 423
32. Edler, J., Nikiforuk, P. N., Tinker, E. B. În: Can. J. Chem. Eng., vol. **48**, nr. 4, aug. (1970), p. 432
33. Jung, B. S., Mirosh, W., Ray, W. H. În: Can. J. Chem. Eng., vol. **49**, nr. 6, dec. (1971), p. 844
34. * * * Chim. Ind.-Gen. Chimique, vol. **103**, nr. 18, nov. (1970), p. 2305
35. Laiber, V., David, D. În: Revista de Chimie, vol. **25**, nr. 12, dec. (1974), p. 979
36. Hengstenberg, J., Ankel, T. În: Chem. Ing. Techn., vol. **38**, nr. 9, sept. (1966), p. 913
37. Pallai, I. În: Mérés, Automatika, vol. **16**, nr. 10, oct. (1968), p. 400
38. * * * Messen, Steuern, Regeln, vol. **17**, nr. 8 (1974), p. 257
39. * * * Chem. Ind., Osteuropa Ausgabe, 1972, p. 4
40. * * * Chim. Ind.-Gen. Chimique, vol. **103**, nr. 1, ian (1970), p. 49

41. Schaefer, W. *The Use of Electronic Computer for the Control of Chemical Processes.* First European Symposium of DECHEMA, 5—6 march, 1968, (Tutzing), p. 70
42. Hileman, J. R. În: Chem. Engng., vol. **79**, nr. 10, 29 mai (1972), p. 61
43. Grigoriu, I. *Utilizarea calculatoarelor electronice în industria chimică* (Lucrare de sinteză), CDICP, Buc., 1970, p. 25
44. Harders, H., Heller, G., Laurer, R. P. *Dechema Monographie*, vol. **50**, (1964), p. 19
45. Cline, R. P., Pelham, R. O. În: Oil Gas J., vol. **71**, nr. 3, 15 ian. (1973), p. 49
46. Laiber, V. În: Materiale Plastice, vol. **11**, nr. 4, apr. (1974), p. 201
47. Grigorescu, A., Laiber, V. În: Materiale Plastice, vol. **12**, nr. 1 (1975), p. 43
48. Grigorescu, A., Laiber, V., Săndulescu, D. În: Rev. Roum. Chim., 1977, în curs de apariție.
49. Schiefer, P. În: Regelungstechnische Praxis-Prozessrechentechnik, vol. **12**, nr. 1, febr. (1970), p. 2
50. Schagrin, E. E. În: Chem. Engng., vol. **78**, nr. 7 (1971), p. 103
51. Schmahl, G., Wood, R. K. În: Chem. Ing. Techn., vol. **43**, nr. 1+2, (1971), p. 23
52. Auns, J., Talbot, F. D. În: Can. J. Chem. Eng., vol. **49**, nr. 6, dec. (1971), p. 892
53. Swainston, J. B. În: Brit. Chem. Eng., vol. **15**, nr. 5, mai (1970), p. 664
54. Schink, H., Eckardt, J. C. În: Chem. Ing. Techn., vol. **42**, nr. 3 (1970), p. 135
55. Jones, A. L.: ibidem
56. Jörgensen, P. În: Chim. Ind.-Gén. Chimique, vol. **103**, nr. 18, nov. (1970), p. 2351
57. Martin, J. A., Banon, G., Alengrin, G. În: Chim. Ind.-Gén. Chimique ,vol. **104**, nr. 4+5, martie (1971), p. 441
58. Calvert, S., Coulman, G. În: Chem. Eng. Progr., vol. **57**, nr. 9, sept. (1961), p. 45
59. Paraskos, J. A., McAvoy, T. J. În: A.I.Ch.E.J., vol. **16**, nr. 5, sept. (1970), p. 757
60. Bertran, D. R., Chang, K. S. În: A.I.Ch.E.J., vol. **16**, nr. 6, nov. (1970), p. 897
61. Javonsky, M. A., Kadlec, R. H.: ibidem, p. 916
62. Kleinpeter, J. A., Weaver, R. E. C. În: A.I.Ch.E.J., vol. **17**, nr. 3, mai (1971), p. 283
63. Katoh, N., Kujoso, R., Yamaoto, Y. În: Kagaku Kogaku, vol. **35**, nr. 3 (1971), p. 364
64. Sato, S., Otake, T., Osawa, T. În: Kogaku Kogaku, vol. **34**, nr. 11 (1970), p. 1220
65. Lee, W., Tayyabkhan, M. T. În: Hydroc. Proc., vol. **49**, nr. 9 (1970), p. 286
66. Huber, C. I., Kermode, R. I. În: A.I.Ch.E.J., vol. **16**, nr. 6, nov. (1970), p. 911
67. Bell, C. A., Cutting, C. W. În: Chem. Ing. Tech., vol. **42**, nr. 3 (1970), p. 135
68. Gr'ay, A., Sargeant, R. A. E. În: Brit. Chem. Eng., vol. **15**, nr. 5, mai (1970), p. 659
69. Vander Schraaf, E., Strauss, W. I. În: Oil Gas J., vol. **62**, 16 mai (1964), p. 167
70. Quietzsch, G. În: Regelungstechnische Praxis, nr. 3, 1969, p. 90

3.2. Calculatoarele electronice în rafinării și procese petrochimice de bază

Aplicațiile legate de rezolvarea pe calculator a problemelor celor mai diverse din rafinării au devenit încă de pe acum clasice. Numărul imens de variabile cu caracter economic, multitudinea restricțiilor de aprovizionare, producție, distribuție, desfacere sau stocare, precum și diversitatea formulării strategiilor de conducere a suscitat încă de la începutul introducerii calculatoarelor în industrie un interes major, iar astăzi, în cadrul rafinăriilor de capacități foarte mari, utilizarea acestora a devenit un imperativ. Rapiditatea aplicării deciziilor superioare în conducerea proceselor tehnologice a fost condiționată de introducerea unor sisteme de calculatoare de proces cu acțiune directă asupra instalațiilor.

Deşi procesele tehnologice din rafinării diferite sînt în general asemănătoare, aspectele conducerii optimizate ale acestora au fost abordate în variante diferite, confirmîndu-se încă odată, că astfel de aplicaţii trebuie abordate în mod specific de la instalaţie la instalaţie şi că succesul acestora este condiţionat de nivelul şi profunzimea la care s-a efectuat analiza de sistem, precum şi de inteligenţa cu care s-au conceput şi elaborat programele de aplicaţie.

La numai cîţiva ani după prima aplicaţie în industria chimică cu un calculator de proces şi în acelaşi an cu prima apiicaţie DDC, au şi apărut abordări ale problemelor complexe legate de introducerea unor calculatoare în rafinării, în seriile speciale din revista „Oil and Gas Journal" [1].

Semnificativ este însă faptul, că încă din anii 1962—1963, aceste aspecte au fost tratate la un nivel foarte evoluat, extinzînd analiza asupra rafinăriilor întregi şi nu asupra instalaţiilor componente, căutînd optimizarea condiţiilor de funcţionare corelate ale acestora [2, 3, 4, 5]. Caracteristice în acest sens au fost unele lucrări prezentate la al VI-lea Congres Mondial al Petrolului din 1963, de la Frankfurt Main [6].

Interdependenţa foarte avansată dintre diferitele instalaţii ale unei rafinării a dus încă de la început la concluzia, că pentru optimizarea producţiei acesteia este necesară elaborarea unor sisteme informaţionale integrate ierarhice.

Conducerea integrată a unei rafinării se poate realiza, fie printr-un calculator mare de proces, care „multiprogramează" deservirea cîtorva instalaţii mai importante, fie prin calculatoare de proces „dedicate" fiecărei instalaţii în parte, în sistem satelit al unui calculator de tip dispecer sau intermediar. Acesta are rolul de a întocmi bilanţurile termice şi de materiale, precum şi protocoalele periodice care conţin producţia pe produse, randamentele, performanţe ale proceselor catalitice şi de separare, consumuri specifice şi diverşi indicatori de eficienţă. Protocoale similare, destinate unui nivel decizional superior, cuprind date referitoare la stocurile de materii prime şi produse finite, la cantităţile intrate în parcul de rezervoare, la cele livrate beneficiarilor, la restanţele de aprovizionare şi livrare şi la altele.

Cu aceste date curente, în funcţie de strategia de conducere, dictată la rîndul ei de conjunctura economică, de cifrele de plan sau cererile sezoniere, se rezolvă funcţia-obiectiv, care în majoritatea cazurilor este maximizarea beneficiilor, determinînd noile valori-obiectiv ale producţiilor pe instalaţii şi apoi, din modelele acestora, valorile variabilelor-obiectiv, respectiv, referinţele variabilelor reglate pe principalele bucle de reglare ale utilajelor.

Aceste valori-teme sînt editate în sălile de comandă ale instalaţiilor, urmînd ca tehnologii să modifice referinţele regulatoarelor, atunci cînd se exploatează calculatoarele de proces în regim „on-line open-loop" (ghid de operare).

Cînd principalele bucle de reglare sînt conectate la calculatoarele de proces (closed-loop), referinţele se modifică automat în urma impulsurilor primite de la acestea (regim SPC-set point control), sau aceste impulsuri acţionează direct asupra ventilelor de reglare din instalaţie, atunci cînd se operează în regim de comandă directă numerică (DDC). O configuraţie tipică de calculatoare într-o rafinărie este redată în fig. 19.

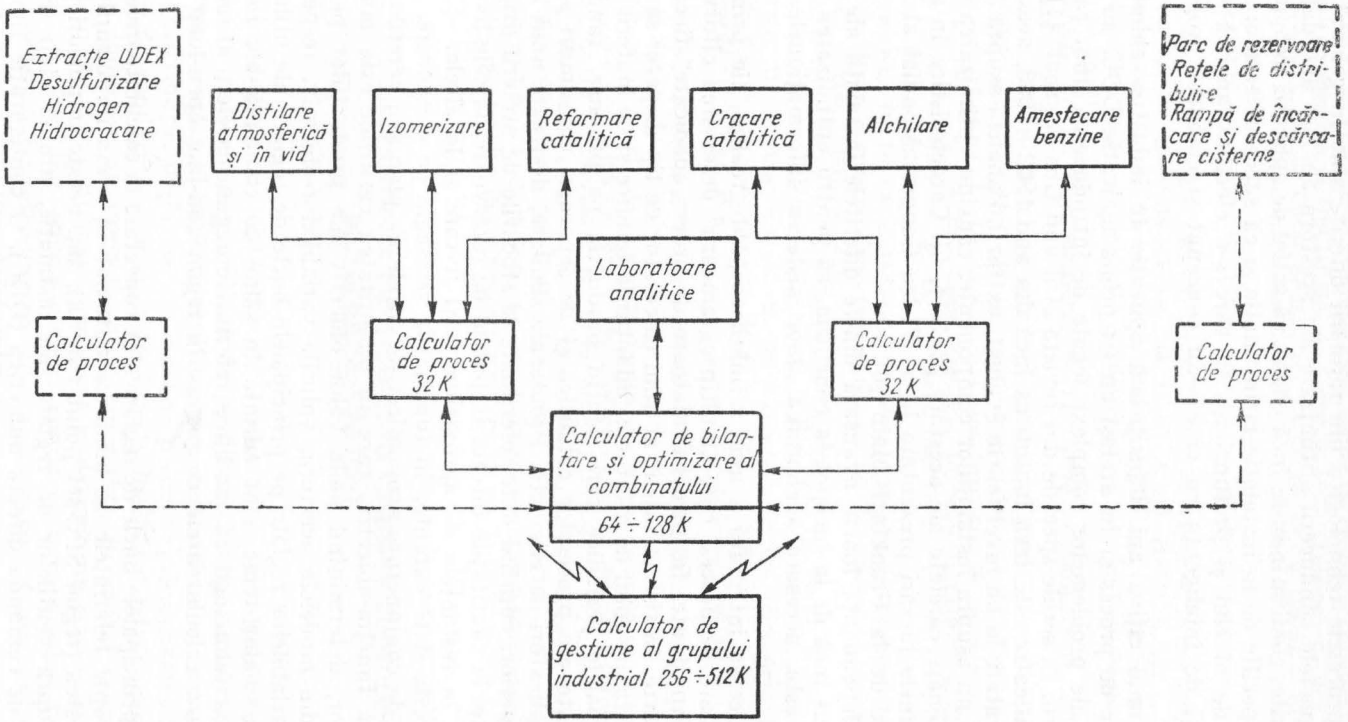


Fig. 19. Configurație tipică de calculatoare într-o rafinărie.

Desigur că elaborarea software-ului pentru astfel de aplicații este foarte dificilă și necesită o bună cunoaștere atît a rețelelor tehnologice cît și a strategiilor de conducere preconizate.

Foarte multe grupuri de specialiști s-au axat pe conceperea unor pachete de programe speciale pentru rafinării. Într-un Seminar IBM din anul 1973 la Poiana Brașov s-a menționat un astfel de pachet de programe [7]. Ținînd cont de complexitatea schemelor tehnologice și implicit, a schemelor logice ale fluxurilor informaționale, s-a optat pentru stabilirea datelor inițiale în așa numita matrice-rețea care cuprinde toate conexiunile posibile dintre utilaje, instalații și rezervoare. O „listă de selectie a produșilor" conține apoi tipurile de produse după fiecare treaptă de prelucrare, iar un „tabel de alocări" servește la asignarea produselor de rezervoare, cuprinzînd în mod clar, toate incompatibilitățile de pompare. Programul care prelucrează aceste date, poate fi utilizat atît la simularea funcționării rafinăriei în condițiile modificării unor alocări noi de rezervoare, dar și la optimizarea printr-un algoritm liniar, a funcționării rafinăriei, stabilind funcțiile-temă ale calculatoarelor de proces ierarhic subordonate.

Atît la această abordare, cît și la altele, se remarcă clar tendința de a simplifica programarea lor, de a apropia limbajul de programare de cel tehnologic, într-un cuvînt: de a face mai eficientă accesibilitatea procedurilor informatice de către personalul de conducere la toate nivelele întreprinderii.

Spre deosebire de optimizările încărcărilor instalațiilor componente sau a rețelelor de amestecare ale benzinelor și combustibililor, pentru care s-au folosit algoritmi de programare liniară, optimizarea proceselor tehnologice are la bază modele neliniare estimate experimental. Una din firmele specializate în aplicarea calculatoarelor în rafinării este „Lebon Informatique" care posedă astfel de programe complexe, livrate „la cheie", începînd de la algoritmi de reglare numerică ale buclelor și pînă la programarea optimizată a producției [8].

Una din aplicațiile de proces de mare anvergură, a fost cea din rafinăria Esso din Fawley (Anglia). În cadrul acesteia funcționează trei unități de distilare atmosferică și sub vid cu o capacitate de prelucrare de 20 mil. tone/an, o unitate de cracare catalitică, două de reformare (procedeul Powerforming) și o fabrică de sulf, care sînt cuplate la două calculatoare Foxboro PCP-88, în regim DDC. Înainte de introducerea acestora, sistemul de reglare DDC a fost experimentat într-o stație pilot a rafinăriei, cu un calculator IBM-1800 [9]. Obținînd rezultatele scontate în această primă etapă, s-a trecut la extinderea aplicației la principalele instalații ale rafinăriei. În final s-au conectat la cele două calculatoare 400 de bucle de reglare, capabile să comande elementele de execuție din instalații chiar și pe baza unor algoritmi mai complicați decît cele de DDC clasice. Cele două calculatoare au fost conectate la un al treilea, cu funcțiuni de supervizare și optimizare. Configurația echipamentelor de calcul a fost astfel concepută, încît buclele critice de reglare s-au conectat la ambele calculatoare. Calculatorul ierarhic superior a permis efectuarea operațiunilor de bilanțare, contabilizare, planificare și optimizare a producției, oferind sub forma unor rapoarte periodice, un instrument eficient conducerii rafinăriei [10].

Un sistem ierarhic asemănător, însă de amploare mai redusă, s-a implementat în rafinăria Mobil Oil GmbH. din Woerth (RFG). Programul de culegere a datelor în timp real a cuprins circa 800 de parametrii, iar un număr de 200 de bucle de reglare DDC s-au conectat la două calculatoare Siemens. Securitatea instalației s-a asigurat prin memorii analogice tampon de tip „back-up" [11].

Diferit din punctul de vedere al concepției, însă de mare anvergură, este sistemul ierarhic de calculatoare, cu două nivele de conducere, de la rafinăria Getty Oil Co. din Newark (Delaware, SUA). Accentul la această aplicație s-a pus pe culegerea de date on-line. Aceasta se face cu ajutorul a două calculatoare de proces CDC-1700 cu cîte 32 K, cu module de interfață la proces capabile să primească peste 2 500 de intrări din care circa 600 de intrări digitale de tip contact. Aparatura de automatizare a instalației fiind de tip pneumatic, în locul convertoarelor simple sau utilizat multiplexoare de circuite pneumatice cu 64 canale, de tip Scanivalve, compacte și cu fiabilitate mărită, pentru conversia semnalelor pneumatice în semnale de tensiune 0—5 mV și în final, în curent 4—20 mA. Semnalele sînt trecute printr-un filtru numeric. Se efectuează pentru citiri succesive, făcîndu-se media citirilor succesive fără ponderarea celor patru măsurători. Independent de programul de achiziție a măsurătorilor analogice, se mai utilizează un program de testare și prelucrare a intrărilor digitale, cuplat cu programul general de deservire a alarmelor. Datele culese și prelucrate primar la acest nivel servesc la calculul bilanțului termic și al carbonului în instalație, la intervale de ordinul minutelor. Din cauza numărului mare de variabile și implicit, al frecvenței transferurilor memorie centrală — memorie externă, s-a optat pentru o unitate de memorie pe tambur, cu o capacitate de 524 K cuvinte. Principalele bucle de reglare, circa 20 din întreaga instalație, au fost cuplate la calculator prin intermediul unor dispozitive de acționare a referințelor regulatoarelor pneumatice cu motor electric pas cu pas.

Al doilea nivel ierarhic existent în această rafinărie, cuprinde două calculatoare și are funcția unui centru de calcul, cuplat prin intermediul unui terminal, la rețele exterioare de calcul. Unul din aceste calculatoare, un General Electric 4020, este utilizat în principal pentru pregătirea datelor care se transmit în rețeaua de calcul, iar al doilea, un UNIVAC 1108, poate fi utilizat atît pentru realizarea funcțiunilor primului calculator, cît și pentru calculul modelelor mari de optimizare ale diferitelor faze de producție.

Pentru probleme de planificare a producției se utilizează accesul la rețeaua de calcul. Această aplicație poate fi considerată tipică pentru procesele continue, caracterizate prin constante de timp mari, neprevăzute cu un calculator de proces încă din faza de proiectare, cazuri în care, chiar și numai culegerea, prelucrarea și raportarea datelor și simularea în regim off-line a programelor de optimizare poate fi deosebit de eficientă, justificînd chiar cu un număr redus de bucle reglate prin calculator, aceste investiții considerabile.

În lumea arabă, primul calculator de proces a fost instalat într-o rafinărie din Kuwait, în anul 1968 [12]. La început s-a instalat un calculator IBM 1800 cu două procesoare de 32 K. Pe măsura progresării aplicației s-a păstrat doar o singură unitate centrală, modulul 1801, iar 1802 a fost înlocuit cu un

calculator mare de tip NCR-CENTURY 200. Achiziția de date în timp real se face la intervale de 30 de secunde, analizele de laborator fiind introduse periodic prin cartele perforate. Modelul rafinăriei conține ecuațiile de bilanț termic și de materiale, precum și restricțiile impuse de calitatea produselor intermediare și finite. Costurile unitare ale materiilor prime, ale utilităților, materialelor auxiliare și ale catalizatorilor și prețurilor de vînzare sînt înregistrate în fișiere pe disc. Pentru optimizarea încărcărilor instalațiilor și a proceselor de amestecare se utilizează programarea liniară. În exploatarea curentă a întreprinderii se găsesc foarte multe programe științifice, cum ar fi cele de calcul al coloanelor de distilare și absorbție, al indicilor de murdărire ale țevilor schimbătoarelor de căldură, al eficienței cuptoarelor și al preîncălzitoarelor, rutine speciale pentru verificarea sau dimensionarea diafragmelor, pentru calculul entalpiilor și densităților.

Programe mai mari permit planificarea întreținerilor preventive ale utilajelor. Odată cu cuplarea principalelor bucle de reglare la calculatorul de proces, s-a preconizat utilizarea programului de optimizare COP, din biblioteca standard IBM. De menționat la această aplicație, că au fost necesari 4 ani de muncă intensă de la instalare pînă cînd investiția a început să aducă importante beneficii economice întreprinderii.

Și la alte aplicații de acest tip, de exemplu la cea dintr-o rafinărie British Petroleum Ltd. din Irlanda de Nord [13], s-au depus eforturi considerabile reușind însă să se tragă concluzii importante pentru viitor, în ceea ce privește planificarea proiectului de implementare, componența colectivului de analiști, estimarea efortului de analiză-programare și problemele de adaptare a aparaturii de măsură și control.

Optica foarte diversă adoptată în aplicații diferite rezultă de pildă și din importanța foarte mare pe care o acordă unii tehnologi reglării directe numerice, spre deosebire de alte cazuri menționate anterior. Astfel, în rafinăria Sun Oil Co. de la Marcus Hook (SUA) nu numai că s-a considerat eficientă legarea a 170 de bucle la calculator, dar s-a și dublat sistemul de reglare. Cele două calculatoare de proces PCP-88 conduc astfel direct cinci unități mari ale rafinăriei: o unitate de reformare catalitică, o stație de preparare a țițeiului, două instalații de separare a benzinelor și o unitate de extracție UDEX [14].

Procesele petrochimice conduse cel mai frecvent cu calculatoare de proces, sînt cele de distilare a țițeiului, de cracare de reformare catalitică de piroliză a benzinelor și de polimerizare. Cîteva aplicații din aceste domenii vor fi descrise în continuare. Reglarea în timp real a coloanelor de distilare atmosferică s-a aplicat la unități foarte mari pînă la 7 mil. tone/an țiței prelucrat [16], [15]. Condițiile de funcționare ale unei astfel de coloane depind atît de necesarul de producție, din punct de vedere calitativ și cantitativ, cît și de compoziția țițeiului și de celelalte perturbații: condițiile din cuptoarele de preîncălzire, de vaporizare și din schimbătoarele de căldură.

Funcția-obiectiv a optimizării acestor unități poate fi formulată în moduri foarte diferite, în funcție de strategia aplicată într-o conjunctură oarecare ca: maximizarea gradului de recuperare al produselor utile din țiței, minimizarea consumurilor de abur și de combustibil, sau maximizarea debitului total de țiței prelucrat [17].

Prin modele matematice devenite clasice, se reglează excesul de aer al amestecurilor combustibile din cuptoarele de vaporizare în funcție de temperatura aerului și a gazelor combustibile și de compoziția acestora din urmă. Din analiza conținutului de oxigen în gazele de ardere și temperatura acestora se calculează indici de eficiență. Se corectează continuu timpul real de staționare în cuptor și se calculează periodic gradul de uzură și perioada previzibilă de funcționare. La preîncălzitoarele de țiței, conectate în paralel, distribuția acestuia se face, urmărind o utilizare și o eficiență maximă a agentului de încălzire. Pentru coloanele de distilare propriu-zise, modelele includ recalcularea continuă a refluxurilor interne și a încărcărilor talerelor iar cu ajutorul lor se stabilesc noi teme pentru regulatoarele pe debitul de alimentare al coloanei și pentru regulatoarele de temperatură la ieșirea din vaporizatoare, în scopul menținerii unui grad impus de fracționare pe talerele de prelevare a distilatelor.

Printre indicatorii de eficiență calculați la perioade de ordinul orelor, cuprinși în protocoalele periodice, se găsesc și o serie de cheltuieli specifice de energie termică și de utilități. Subrutine speciale servesc la calculele de entalpie, rații de reflux și echilibre lichid-vapori, necesare stabilirii bilanțurilor de materiale pe componenți-cheie sau grupuri de componenți. Bilanțul general de materiale se corectează prin rutine specifice de corecție și repartiție a erorilor de măsurare [18]. Desigur că acest sistem de reglare optimală, în principiu de tip predictiv este de fapt autoadaptiv, modificîndu-se coeficienții modelului de reglare predictivă, în funcție de semnalele de feedback care provin de la măsurătorile de pe fluxurile la ieșirea din coloană. Această presupune deci, dotarea instalației cu o serie de echipamente de analiză continuă: densimetre, refractometre, viscozimetre, distilatoare, analizoare de O_2, CO, CO_2 și cromatografe de gaze. Compoziția țițeiului de alimentare este deosebit de dificil de analizat în flux continuu, motiv din care, țițeiurile se caracterizează printr-o serie de indici de clasă, iar dacă toate corelațiile din modele au fost elaborate selectiv pentru toate tipurile de alimentări, atunci și modelele vor corespunde realității. O reglare directă prin calculator a două instalații de distilare atmosferică, de genul celei descrise mai sus, s-a realizat de pildă în rafinăria Elf de Feyzin [9]. Conducerea este realizată prin SPC (set point control) de către un calculator M-40 produs de Bull General Electric.

Interesant este modul de abordare al reglării într-o rafinărie a lui American Oil Company [20]. Aici s-a renunțat la analiza țițeiului, în schimb se calculează intervalele reale de fierbere ale acestuia, din punctele de fierbere medii ale produșilor de distilare, calculate la rîndul lor, din temperatura și presiunea parțială de pe talerul de preluare, cunoscînd fluxurile de lichid și vapori în coloană.

În ceea ce privește optimizarea funcționării coloanelor de distilare, în mod obișnuit, capacitățile de prelucrare și cheltuielile de fabricație se includ într-o singură funcție-obiectiv. Restricțiile cantitative se impun în funcție de capacitatea diferitelor utilaje de transfer termic și de disponibilitatea agenților de vaporizare și de condensare, iar restricțiile calitative corespund indicilor de control tehnic de calitate: punctele de fierbere, temperatura de

aprindere, punctul de rouă, vîscozitate etc. Metoda propriu-zisă de extremizare a funcției-obiectiv se alege, de la caz la caz, dintre cele clasice [21].

Reformarea catalitică face parte din primele procese supervizate de calculatoare în industria petrochimică, motivul fiind rentabilitatea mare a ei, datorită creșterii valorice importante a materiei prime în cursul transformării chimice. Concomitent cu creșterea conversiei, la aceste procese se urmărește atît o recuperare cît mai avansată a produselor utile, cît și o utilizare cît mai eficientă a catalizatorilor. Perturbațiile procesului sînt numeroase și au o dinamică accentuată. Ele nu se referă doar la variațiile în compoziția materiilor prime și modificările în structura cererilor de produse, ci și la activitatea catalizatorilor. Activitatea și selectivitatea acestora nu poate fi stabilită în nici un caz predictiv pentru perioadele după regenerări [22].

Variabilele manipulate sînt, în principal, temperaturile și presiunea din reactor, precum și raportul de recirculare.

Într-o instalație de *ultraformare* de pildă, starea procesului este caracterizată prin 250 de parametrii măsurați și o serie de alte date calculate din aceștia, cum ar fi gradul de cocsare instantaneu și cumulativ al catalizatorului în fiecare reactor, cifra octanică a produsului rezultat din fiecare reactor, distribuția componentelor în cele două reactoare, randamente, selectivități, eficiențe de separare și altele, în coloanele de absorbție, prefracționare, separare și debutanare. Modelul procesului integral este neliniar și cuprinde peste 100 de ecuații, prin rezolvarea lui rezultînd temele a 25 de regulatoare analogice [23]. Tehnica de optimizare a regimului tehnologic prin maximizarea unei funcții-obiectiv cu conținut tehnologic (randamentul, de exemplu), presupune liniarizarea modelului și aplicarea unor algoritmi de programare liniară secvențională [24]. Atunci cînd valoarea octanilor reformați egalează costurile legate de scăderea randamentului în hidrocarburi lichide, de creșterea vitezei de dezactivare a catalizatorului sau de impurificarea hidrogenului, se impune un alt criteriu: menținerea severității optime de transformare [17]. Pentru întreaga instalație, în final însă, funcția-obiectiv este beneficiul maxim. El se exprimă în funcție de producția de reformat, de gaze bogate în hidrogen, de debitul de alimentare, cuprinzînd însă și de data aceasta cheltuielile variabile cum sînt cele pentru utilități, catalizatori și operare. Aceste cheltuieli sînt corelate cu gradul de dezactivare al catalizatorului, care la rîndul lui se exprimă în funcție de debitul de alimentare (respectiv, încărcarea specifică a catalizatorului), temperatura Engler 90% a produsului inițial și de cifra octanică a benzinei reformate [25].

Cracarea catalitică în strat fluidizat se numără printre procesele petrochimice care au beneficiat într-o măsură apreciabilă de aportul calculatoarelor de proces. Deși într-o variantă determinată, procesul tehnologic este proiectat pentru parametrii determinați de funcționare, de obicei se operează în limite foarte largi, ceea ce atestă de fapt incertitudinile pe care le au tehnologii, în legătură cu dinamica procesului, confirmînd în același timp și existența unui domeniu favorabil ameliorării performanțelor procesului [26].

Motivația implementării calculatorului de proces este mărirea producției valorice, ceea ce în multe procese de rafinărie echivalează cu creșterea producției de benzină, însă există și cazuri speciale, cum este cel al cracării cata-

litice, în care chiar și numai modificarea proporțiilor de componenți aduce creșteri valorice de producție. Ca atare, și funcțiile-obiectiv trebuie să fie mai complexe, cuprinzînd și efectele compozițiilor [27]. Odată cu achiziția de date, calculatoarele de proces efectuează și calculul unor mărimi caracteristice ale procesului, cum ar fi viteza de formare și viteza de ardere a cocsului, viteza de circulație și încărcarea specifică a catalizatorului, stocul de catalizator, viteza spațială și timpul de staționare util în reactor, gradul de încărcare al coloanelor de fracționare, severitatea cracării și randamentele parțiale pe componenți și globale [28].

Variabilele manipulate ale procesului sînt debitul de alimentare, raportul de recirculare și temperatura din reactor. Perturbațiile procesului sînt legate de caracteristicile alimentării care, la rîndul lor, determină performanțele catalizatorului [29]. Din cauza recirculării parțiale a produsului, variază atît temperatura de intrare în reactor, cît și fracția de hidrogen în cocsul depus, o caracteristică a fracțiunilor de hidrocarburi din materia primă. Modelul matematic se compune din bilanțul termic în jurul reactorului și în jurul regeneratorului, bilanțul carbonului și bilanțul termic al arderii cocsului. Ecuațiile de viteză pentru formarea gazelor și a cocsului, precum și relațiile pentru calculul conversiei și al randamentelor în produși secundari sînt deduse din modelele cinetice, însă adaptate și corectate pe baza unor date experimentale [30].

În modelul de optimizare obiectivul de maximizat este producția de benzină atunci cînd nu există restricții de desfacere, ci doar de capacitate. Dar funcția-obiectiv poate urmări și maximizarea conversiei sau a valorii totale a produșilor. În orice caz, nici capacitatea nici producția unei instalații de cracare catalitică nu pot constitui singurele criterii în decizia privind optimizarea *on-line* a acesteia cu un calculator de proces [17]. Pentru aceasta este necesar să se țină cont și de restricțiile impuse. Poate cea mai importantă este cantitatea de produs proaspăt în alimentarea reactorului, deoarece conversia se poate mări foarte mult prin creșterea raportului de reciclu, însă pe seama scăderii producției globale [31]. Optimizarea unei astfel de instalații cere o foarte bună cunoaștere a proceselor chimice implicate și atunci conducerea prin calculator poate fi deosebit de eficientă chiar și fără mărirea debitelor de alimentare. Într-o aplicație de acest tip, începută încă din 1963, în urma analizei procesului s-a recunoscut că mărirea randamentului în benzine este posibilă doar prin îmbunătățirea circulației catalizatorului, în scopul măririi stabilității termice a întregului sistem de reacție. Pentru maximizarea conversiei s-a elaborat un model compus din opt ecuații neliniare implicite. În urma prelucrării la intervale mici a datelor și a executării calculelor pe un calculator IBM-1800 au rezultat temele optimizate pentru opt regulatoare analogice [32]. De remarcat la această aplicație, că numai după patru zile de la conectarea buclelor la calculator, s-a atins obiectivul propus — creșterea conversiei cu 6% — iar după aceea și această performanță a fost depășită.

Desigur că aria de utilizare a calculatoarelor de proces în rafinării este mult mai largă, o sinteză a principalelor aplicații fiind redată în tabelul 11.

De mare importanță au fost însă avantajele introducerii calculatoarelor în procesele de transport ale hidrocarburilor lichide din rafinării. Din acest

domeniu fac parte reglarea amestecării *în linie* a fracțiunilor petroliere, comanda rampelor de încărcare a cisternelor și dispecerizarea distribuției produselor petroliere finite spre beneficiari. Problemele de amestecare au fost rezolvate de către calculatoare, începînd cu calculul rețetelor optime de amestecare — o problemă clasică de programare liniară — pînă

Tabelul 11

Procese petrochimice de bază conduse cu calculatoare de proces

Procesul	Referința bibliografică
Obținerea etilenei prin cracare cu abur a gazelor și produselor petroliere lichide	[54] [55] [56] [57] [58] [73] [76] [59] [60] [64] [65] [66] [74] [77] [67] [68] [69] [70] [71] [75] [78]
Reformare catalitică	[17] [22] [23] [24] [25] [71]
Cracare catalitică	[17] [26] [27] [28] [29] [30] [31] [32]
Extracția aromatelor	[14] [70] [71]
Polimerizarea olefinelor la benzină	[52] [29] [71]
Alchilare	[29] [71]
Izomerizare	[53] [29] [71]
Recuperarea sulfului	[71]
Cocsare	[71]

la prelucrarea datelor analizoarelor continue și comanda directă numerică a ventilelor. Amestecarea discontinuă a benzinelor în rezervoare de omogenizare prezintă inconvenientele unei operări lente și ale unei întreținneri laborioase, fiind necesare atît utilaje mari și costisitoare, cît și un personal de operare numeros. Mai mult decît atît, efectuarea analizelor doar după terminarea amestecării, face posibilă apariția amestecurilor neconforme, corecțiile de calitate fiind dificile de făcut. De asemeni, în condițiile operării manuale se poate mări prețul de cost din cauza supradozării unor aditivi la carburanți.

Metodele de amestecare continuă „în-linie", elimină o serie de utilaje și inconveniente ale metodei manuale și se pot aplica atît prin tehnici analogice cît și prin tehnici numerice. Acționarea asupra temelor regulatoarelor convenționale are dezavantajul că trebuie scontat pe o eroare de circa 1% al fiecărui subansamblu al buclei, iar în cazul căderii unei pompe, sistemul se dezechilibrează complet. În cazul reglării directe numerice, semnale sub forma unor impulsuri acționează asupra elementelor de execuție, iar acestea se contorizează. Eroarea regulatoarelor numerice scade proporțional cu numărul de impulsuri, deci cu creșterea cantității amestecate [33]. Astfel de sisteme de amestecare pentru uleiuri combustibile și pentru distilate ușoare de țiței există, de pildă, în rafinăria Esso din Rotterdam [34]. Calculatorul de proces este cuplat la integratoarele de debit și de componenți proprii fiecărei linii, generînd temele regulatoarelor de debit, schema generală a unei astfel de aplicații fiind redată în fig. 20.

Spre deosebire de această aplicație, la Port-Jerôme, un calculator C.I.I., C-90/10 reglează direct numeric amestecarea în linie [35]. Comanda deschiderii ventilelor se execută odată la două secunde, iar dacă analiza unui component se îndepărtează de cea impusă, se apelează programul de optimizare a rețetei de amestec pentru noile date. Concomitent sînt trimise operatorilor toate informațiile necesare, sub forma protocoalelor tipărite.

Acest tip de aplicație s-a utilizat pe o scară foarte largă [36], [37]. În cadrul sistemelor informatice integrate, funcția-obiectiv și restricțiile problemei de amestecare rezultă din planificarea programului de producție pe termene scurte [38]. Planificarea pe termene mai lungi, de ordinul zilelor și săptămînilor, are loc prin corelarea programelor de optimizare a stocurilor, a încărcării rezervoarelor și a termenelor de livrare, centralizarea tuturor datelor curente făcîndu-se cu ajutorul unui calculator-dispecer, care uneori poate prelua și alte funcții legate de distribuția produselor petroliere către beneficiari [39, 40, 41, 42].

Controlul numeric al operațiunilor de încărcare-descărcare a fost utilizat încă din anul 1963 [43]. Un exemplu în acest sens o constituie aplicația de la rafinăria din Vernon (Franța), [44]. Cantitatea și calitatea produsului petrolier solicitat de însoțitorul unei cisterne auto sau de cale ferată, precum și toate datele necesare operațiunilor de identificare a clientului, a contului, a termenelor etc., se găsesc pe o cartelă a acestuia. După introducerea cartelei într-un periferic-cititor amplasat chiar la rampă, calculatorul distribuie automat produsul solicitat, executînd toate operațiunile de facturare și eliberare a permiselor pentru părăsirea rampei, transmițînd apoi toate datele în fișierele calculatorului de gestiune, unde se execută operațiunile de contabilizare și evidență.

Problemele de calcul și reglare sînt mai complexe în cazul distribuției produselor petroliere prin rețele de conducte, spre punctele de desfacere. Modelele acestor sisteme conțin drept constante de calcul poziția relativă pe orizontală și pe verticală a stațiilor de pompare și a punctelor terminale, iar drept variabile reglate, presiunile de pompare și debitele. Perturbațiile sînt cauzate de modificările de densitate și de modificarea presiunilor în rețele, din cauza variațiilor consumurilor la capetele terminale, sau din cauza căderii unor agregate dinamice.

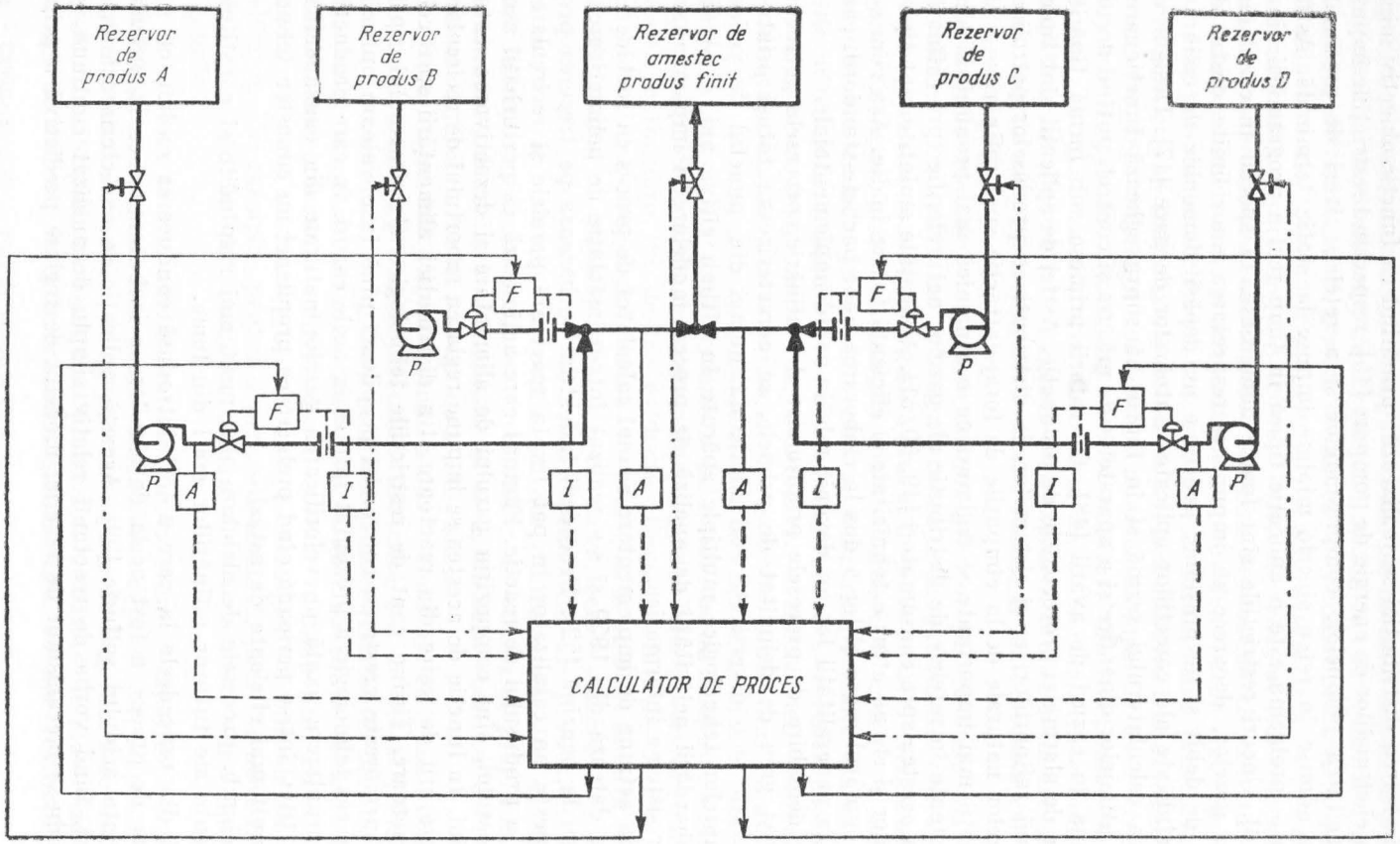


Fig. 20. Schema generală a unui sistem de conducere cu un calculator de proces a amestecării „în linie" a produselor petroliere:

F — debitometru; *I* — integrator.

Optimizarea distribuției se realizează urmărind ca funcție-obiectiv minimizarea cheltuielilor de energie de pompare [45], respectînd restricțiile impuse de capacitatea pompelor, compresoarelor și a rețelei, cît și de presiunile maxime admise în rețea și cele minime impuse la stația terminală. Astfel formulată, problema este o aplicație tipică în timp real a programării dinamice [46]. Uneori restricțiile sînt foarte numeroase, în special în cazul distribuției gazelor, deoarece se impune și respectarea unor limite destul de înguste de debit și de presiune, pentru a nu depăși domeniile de calibrare și de validitate ale corecțiilor aplicate contoarelor de gaze [47]. Desigur că utilitatea calculatorului rezidă și în faptul că supraveghează funcționarea tuturor utilajelor dinamice și a aparatelor de măsură și control, putînd decide și acționa în cazuri de avarii [48]. Operatorii primesc sub formă tipărită mesajele de alarmă și protocoalele de producție. Astfel de aplicații sînt tipice nu numai rafinăriilor, ci și sistemelor de distribuție a produselor petroliere și a gazelor naturale de la cîmpurile de foraj-extracție spre rafinării.

Variații mai importante și regimuri cu o dinamică mai pronunțată sînt cele existente în rețelele de distribuție ale gazelor naturale, fie spre rafinării, fie de la acestea spre consumatori [49, 50, 51]. Aplicațiile amintite sînt tipice rafinăriilor și ele au atins o tehnicitate și eficiență foarte înalte. Așa cum s-a arătat, numărul mare al lor a dus la elaborarea unor pachete-standard, care din cauza generalității lor au devenit relativ rapid implementabile.

Spre deosebire de procesele propriu-zise de rafinărie, procesele petrochimice, deși greu de delimitat de primele, se caracterizează totuși printr-o complexitate și o diversitate mai mare, nu numai din punctul de vedere al variantelor tehnologice multiple apărute în ultimii cîțiva ani, ci și din cel al abordării activității de analiză de proces, modelare și implementare ale unor sisteme informatice.

Prima acțiune de implementare a unui calculator de proces cu închiderea buclelor, datează din 1959 și s-a realizat într-o instalație de polimerizare a propilenei la benzină [52]. Procedeul industrial se bazează pe trecerea propilenei peste un catalizator în pat fix în reactoare paralele și recircularea parțială a produsului de reacție. Factorii care acționează ca perturbații asupra procesului, sînt compoziția gazului de alimentare și dezactivarea catalizatorului. În funcție de acestea se impune reglarea raportului de recirculare a temperaturii de ieșire din reactoare și a distribuției alimentării spre cele două reactoare. Ținînd cont de restricțiile tehnologice ale procesului, optimizarea urmărește creșterea conversiei propilenei pînă la o valoare optimă. Acest proces tehnologic a prezentat interes în acele cazuri, în care producția de carburanți era axată pe valorificarea gazelor naturale din cauza deficitului de țiței, într-o perioadă cînd prelucrarea propilenei nu cunoștea tehnologiile mult mai eficiente de astăzi.

În schimb, procesele de alchilare sînt mult mai răspîndite și constituie componente ale tuturor rafinăriilor mari din lume.

Unul din procedeele la care a fost introdusă conducerea on-line cu un calculator de proces, a fost acela de alchilare a izobutanului cu izobutenă, în prezența acidului sulfuric [29]. Această aplicație se caracterizează prin faptul că, fiind vorba de reactanți relativ simplu de analizat continuu, și cunoscîndu-se mecanismul de reacție, modelul de reglare predictivă a prin-

cipalilor parametrii de reacţie s-a putut baza pe, modelul cinetic al procesului. Calculatorul recalculează periodic debitul optim de alimentare şi compoziţia acestuia, determinînd şi gradul de uzură al acidului sulfuric şi perioadele de înlocuire ale acestuia. Funcţia-obiectiv a fost formulată ca o maximizare a beneficiului, cuprinzînd atît termeni legaţi de randamentul reacţiei şi cifra octanică a produsului, care măresc valoarea producţiei, cît şi termeni legaţi de consumurile de abur şi acid sulfuric, care evident au un efect opus.

Alte procese petrochimice larg utilizate în valorificarea produselor petroliere, sînt cele de izomerizare. Astfel de pildă, asigurarea izobutanului necesar proceselor de alchilare, a condiţionat punerea la punct a unor procedee de obţinere a acestuia, cantităţile curente rezultate din fracţionări fiind insuficiente. A apărut astfel procedeul de izomerizare catalitică a butanului la izobutan, dar şi necesitatea urgentă de a exploata la maximum această instalaţie. Soluţia care s-a impus de la sine, a fost şi de data aceasta calculatorul de proces [53].

Unităţile centrale ale tuturor întreprinderilor petrochimice sînt uzinele de olefine care realizează întreaga producţie de intermediari şi monomeri pentru procesele de sinteză organică grea şi de polimerizare. Aceste adevărate complexe petrochimice se compun dintr-o unitate de cracare a benzinelor în prezenţă de abur la presiuni mici şi temperaturi înalte (piroliză), şi o serie întreagă de unităţi de separare, cum ar fi separarea etilenei, prin superfracţionare, a propilenei, prin fracţionare, a butadienei, prin absorbţie în N-metil-pirolidonă, a fracţiilor de hidrocarburi aromatice, prin extracţii cu acelaşi solvent şi a hidrocarburilor aromatice individuale prin distilări succesive. Această simplă prezentare schiţează de la început un sistem cu un grad atît de avansat de intercorelare a variabilelor proceselor, încît necesitatea optimizării lui devine evidentă. Deoarece funcţia-obiectiv globală nu poate fi decît beneficiul maxim, un prim pas al analizei duce la concluzia, că subsistemul cel mai important este cel de obţinere a etilenei şi a propilenei, deoarece acestea constituie elementele principale ale producţiei valorice. Şi într-adevăr, interesul preponderent din partea analiştilor de sistem, a fost îndreptat spre optimizarea instalaţiilor de etilenă şi propilenă. Modul de abordare al analizei, al modelării şi al optimizării acestora, a fost expus într-un capitol precedent (vezi pag. 160. ş.u.).

Marea majoritate a acestor studii a dus la concluzia că în toate componentele subsistemului, procesele prezintă o dinamică atît de ridicată, încît reglarea lor cu un calculator în timp real este perfect justificată. Mai mult decît atît, chiar şi optimizarea în timp real se impune cu necesitate, deoarece perturbaţiile procesului solicită decizii corecte în timp util. Există desigur cazuri, în care se urmăreşte schimbarea strategiei de optimizare în mod deliberat. De exemplu, pentru o perioadă limitată, poate fi necesară maximizarea producţiei de propilenă, consumatorii de etilenă reducîndu-şi consumurile.

În alt caz, la consumuri limitate din exterior şi capacităţi limitate de stocare, pentru a nu reduce masiv alimentarea cuptoarelor, se poate solicita minimizarea consumurilor de agenţi termici sau de frig. Mai frecvent, se pot recalcula principalii parametrii ai proceselor, urmărind fie maximizarea producţiei de etilenă, fie a beneficiului global, însă cu noi restricţii impuse

temperaturilor din cuptoarele de piroliză, dictate de cocsarea acestora. În cazurile amintite, chiar și utilizarea unui calculator independent de sistem, pe care se simulează noua formulare a problemei de optim, poate aduce anumite avantaje în conducerea procesului.

Totuși, datele de funcționare nefiind culese în timp real, soluțiile nu pot fi prea precise. Dar optimizarea în timp real mai este necesară și pentru rezolvarea unor situații neprevăzute, cum ar fi necesitatea de a opri un cuptor de piroliză, modificarea compoziției benzinei de alimentare, restricții de funcționare în instalația de producere a aburului și implicit, a compresoarelor, modificarea temperaturii mediului ambiant sau al apei de răcire, care influențează întregul tren de separare și capacitatea de condensare a sistemelor de compresie-detentă a etilenei și a propilenei.

Principalele aspecte ale realizării acestor aplicații de o importanță deosebită, vor ilustra în continuare, eficiența lor considerabilă.

Una din primele aplicații ale unui calculator de proces într-o instalație de etilenă, cea din Mantova (Italia), datează din anul 1963 [54]. Cu ajutorul unui echipament IBM-1710, s-a optimizat în timp real regimul de cracare din cuptoarele de piroliză, maximizînd debitul total de alimentare, în funcție de disponibilitatea compresorului de gaz cracat. S-a optat pentru un model statistic al cracării, elaborat pe baza unor experimente de tip factorial, planificate și prelucrate în regim off-line. Pasul următor a fost optimizarea sistemului cracare-fracționare-compresia gazului cracat, cu ajutorul unui model matematic cu coeficienți reactualizați periodic prin program de către calculator, în funcție de temperatura ambiantă, disponibilitatea cuptoarelor și modificările de compoziție ale materiei prime. Obținînd rezultate deosebit de avantajoase, aplicația a fost extinsă apoi și la o instalație similară din Porto Marghera.

Reactualizarea dinamică a modelelor în funcție de gradul de cocsare al cuptoarelor tubulare este menționată la mai multe aplicații [55].

Modelele statistice care fac abstracție de cinetica reacției și ca atare nu necesită cunoașterea compoziției exacte a materiilor prime, prezintă marele avantaj, că se poate renunța la analizoare de proces foarte costisitoare. Acest fapt s-a remarcat și în cazul aplicației de la o instalație de etilenă de la Union Carbide Co. [56]. La această aplicație, modelul de reglare se compune din mai multe secvențe de calcul, cuprinse în două module de program. Primul prelucrează datele primare măsurate la intrarea și la ieșirea din cuptor, calculînd conversiile și indicele de severitate, în timp ce al doilea stabilește noii parametrii de reglare, rezultați din maximizarea expresiilor de conversie.

În aplicația de la Mantova s-au introdus pe calculator și parametrii unei coloane de fracționare rece. Reglarea optimală a acesteia s-a realizat în buclă deschisă (regim ghid-operator), urmărind minimizarea refluxului. Modelul de calcul din taler în taler pentru 20 de talere teoretice și 17 componenți în alimentare a fost inaplicabil în scopul reglării, din cauza duratei mari de calcul (de la 3 pînă la 6 ore), astfel că s-a utilizat un model de corelație. Rezultatul aplicării acestui sistem de reglare predictivă optimizată a fost o reducere a refluxului cu 6%, corespunzătoare unei creșteri cu 3% a debitului de distilat și unei reduceri cu 2% a consumului de agent frigorific [54].

La *Colocviul de automatizare al proceselor de distilare* de la Lavera, [57], s-a prezentat conducerea unei instalații de separare rece dintr-o uzină de olefine, cu ajutorul unui calculator de proces MAT 01 cu 8 Kilocuvinte în memoria centrală. Datele măsurate au constat dintr-un set de 100 de temperaturi și 55 de alți parametrii, la care s-au adăugat analizele cromatografice continue pe 9 fluxuri cu un număr total de 36 de componenți. Prin acționarea de către calculator a stațiilor set-point cu care au fost prevăzute 18 regulatoare analogice, s-a obținut în final o creștere a producției de etilenă cu 0,5% și o scădere a consumului de frigorii cu 15%.

Înaintea acestei aplicații mari, Laboratorul de automatică de la Grenoble a efectuat cercetări și studii, ale căror rezultate au fost transpuse pe o coloană industrială din Combinatul de la Lavera.

Obiectivul principal al optimizării a fost menținerea purității distilatului peste 99,5%. Pentru un amestec binar ($c=2$), coloana posedă $6+(c-1)=7$ grade de libertate, adică variabilele sistemului în regim continuu sînt determinate de valorile a 7 variabile independente (fig. 21).

— debitul de reflux, L_R;
— debitul produsului din blaz, W;
— presiunea la vîrful coloanei, P;
— debitul de alimentare, F;
— entalpia alimentării, H_F;
— compoziția alimentării, X_f;
— temperatura refluxului, T_R.

Modelul teoretic de calcul din taler în taler, compus dintr-un sistem de $2(N+1)$ ecuații, unde N este numărul de talere, nu a putut fi aplicat, deoarece nu ține cont de efectul încărcării asupra eficacității talerelor. Ținînd cont de unele simplificări uzuale (entalpia constantă), se clasifică variabilele independente în variabile perturbatoare: X_F, P, T_R și de acționare: F, L_R, W, variabilele dependente fiind compoziția și debitul de distilat, X_D, respectiv, D. Variabilele F, L_R și W se înlocuiesc cu rapoartele L_R/F și W/F.

În mod sistematic s-au variat apoi W/F, P, eficacitatea, E, X_F și L_R/F pentru condiția X_D=constant, determinînd grafic $W/F=f(L_R, F)$ compuse din familii de curbe pentru valori constante pentru X_D, P sau X_F. Datele au servit elaborării unui ghid-operator pentru stabilirea referințelor regulatoarelor analogice ale lui W și L_R în cursul modificării regimului coloanei, pentru o alimentare dată. Optimizarea a urmărit minimizarea cheltuielilor de producție specifice, C:

$$C=\frac{F\cdot P_F+V\cdot P_v+R\cdot P_R-W\cdot P_w}{D};$$

unde: V și R sînt debitele agentului de vaporizare, respectiv condensare, și au forma unor funcții liniare ale celorlalte debite;

P_F, P_v, P_R și P_w sînt prețuri unitare ale diferiților produși din bilanțul coloanei.

Fie că se impune de la început F, fie D, algoritmul de calcul este același. iar optimizarea trebuie să determine extrema unei funcții de două variabile, L_R/F și W/F, într-un domeniu limitat de o egalitate (X_D impus), și două

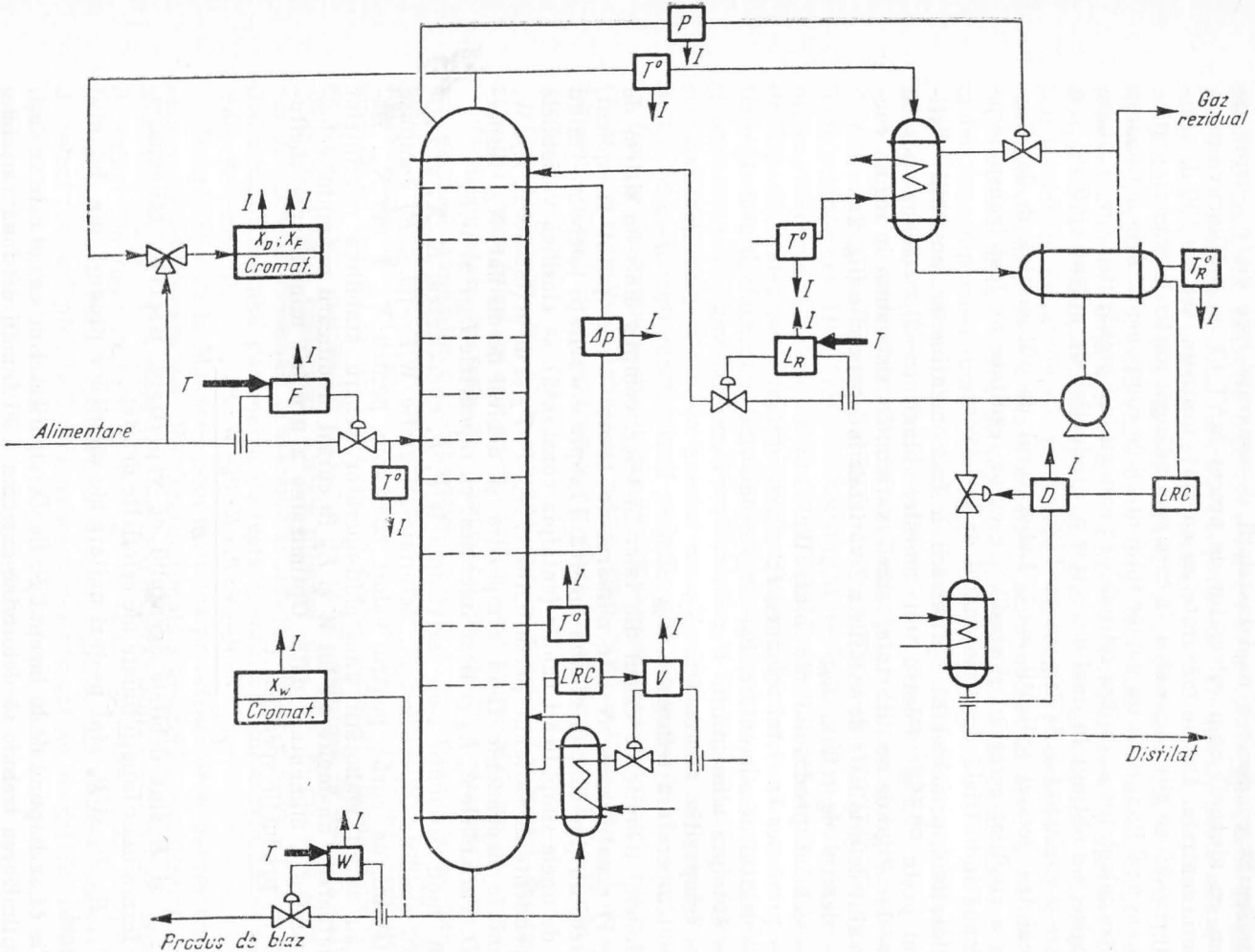


Fig. 21. Schema reglării cu un calculator de proces a unei coloane de fracționare binară:
I — intrări la calculator; *T* — temă din calculator.

restricții de inegalități: F mai mic decît alimentarea maximă posibilă și L_R mai mic decît refluxul corespunzător înecării.

Pe baza acestui model statistic, reglarea în buclă deschisă a avut drept scop stabilirea unor regimuri staționare predeterminate, însă a fost imposibil de ținut cont de toate perturbațiile procesului în regim dinamic.

S-a trecut în continuare la elaborarea unui model dinamic complet în care interveneau și variabilele de stare. Compoziția din vîrful coloanei a fost considerată variabilă de ieșire, iar la intrare s-au luat în considerare trei variabile principale de reglare, F, L_R, și W. În urma unor date experimentale, s-a optat pentru funcții de transfer comportînd o întîrziere și o constantă de timp, de forma:

$$H(p) = \frac{K \cdot e^{-\tau p}}{1 + T \cdot p}$$

S-a definit apoi un termen de corecție integrală $C(p)$, pentru compensarea întîrzierii și a constantei de timp, cu patru termeni:

$$C(p) = \frac{1 + T \cdot p \cdot e^{\tau p}}{1 + T_1 \cdot p}$$

Cele trei bucle astfel definite s-au dovedit suficiente, pentru reglarea în prezența perturbațiilor cu variații lente, cum sînt presiunea din vîrful coloanei și compoziția alimentării. Pentru cazul reglării debitelor de alimentare și de reflux, variațiile au un spectru mai larg, iar răspunsul reglării prezintă o eroare tranzitorie importantă. De aici a apărut necesitatea de a asocia tuturor variațiilor celor două debite, o variație a variabilei W, prin intermediul unei funcții de transfer predictive.

Aplicația a fost realizată tot cu calculatorul de proces MAT-01, la care s-au adaptat stațiile de acționare asupra temelor regulatoarelor. S-a optat pentru un subsistem de multiplexare a ieșirilor analogice, care se compune dintr-un singur convertor digital-analogic pentru 127 de ieșiri. Valoarea este citită din calculator bit cu bit dintr-un singur registru de ieșire care conține semnul și valoarea referinței, precum și biții de adresare. După convertirea în semnal analogic și decodificarea adresei, semnalul de comandă este transmis într-un sistem de relee de siguranță (back-up), care menține ultima valoare de comandă în caz de cădere a calculatorului. Semnalul final de ieșire din sistem spre regulatoare este de 1—5 mA.

Încă un fapt deosebit la această aplicație a fost modul de valorificare a analizelor cromatografice.

Variațiile importante de compoziție ale produsului din blaz fac ca suprafețele peak-urilor să nu fie proporționale cu vîrfurile lor, fiind deci necesară integrarea datelor. Aceasta se face de către calculator, care preia 800 de date succesive pentru un peak la intervalul de 50 milisecunde. Efectul economic obținut prin reglarea acestei singure coloane, s-a concretizat într-o creștere a producției cu 15%. O creștere cu 10% s-a datorat cunoașterii mai bune a tuturor condițiilor de funcționare ale coloanei, care putea fi condusă foarte bine în regim de ghid de operare, iar restul de 5% s-a datorat conducerii

directe prin calculator, care a permis compensarea perturbațiilor prin reacțiile foarte rapide ale acestuia.

Datorită complexității deosebite a instalațiilor de etilenă, complexitate concepută special pentru o valorificare maximă a energiilor termice din sistem, reducerea frigoriilor poate avea urmări indirecte neașteptat de avantajoase. De pildă, reducerea refluxului unei coloane duce la micșorarea consumului de etilenă lichefiată care se vaporizează, iar prin aceasta, treapta corespunzătoare de aspirație a compresorului de etilenă este mai puțin solicitată, ceea ce permite în final micșorarea consumului de abur de presiune înaltă (circa 80 ata) și cedarea unei cantități anumite în rețeaua de abur de presiune medie (circa 40 ata) cu care se antrenează de obicei compresoarele de gaz cracat și de propilenă. Aici există din nou o serie de posibilități strategice de operare.

Se poate mări turația compresorului de gaz cracat și atunci, fie că se reduce presiunea de cracare, mărindu-se conversia benzinelor în olefine inferioare, fie că se mărește alimentarea cuptoarelor și în final se obține un spor de producție. În cazul în care se mărește turația compresorului de propilenă, se obțin temperaturi mai joase de lichefiere prin detentă, mărindu-se capacitatea totală de condensare a etilenei, precum și eficiența tuturor utilajelor de transfer termic care consumă propilenă lichidă. Este evident în toate cazurile, că aceste consumuri de agenți frigorifici la coloanele de superfracționare se concretizează în cheltuieli energetice mari și acesta este motivul pentru care, în unele cazuri, s-a optat pentru optimizarea parametrilor urmărind minimizarea acestor costuri [58].

În aplicațiile menționate anterior, utilizatorii au optat pentru adaptarea la calculator a regulatoarelor convenționale pneumatice, existente în instalație, deci pentru o reglare optimizată în regim supervizor. Dar există și cazuri în care s-a optat pentru o reglare directă numerică, cum este cazul uzinei de etilenă de la Lacq (Franța), [59]. La această aplicație eforturile au fost orientate spre maximizarea producției de etilenă, prin optimizarea regimurilor de cracare, și a fost suficient în acest scop un calculator de 16 K, un CAE-510. Faptul că din modelul de tip statistic (polinomial) a rezultat necesitatea modificării destul de frecvente a debitelor de materie primă și abur cu pînă la 8% și a temperaturilor pe serpentinele cuptoarelor cu pînă la 20°C, a impus adaptarea unor dispozitive set-point la regulatoarele existente. După numai trei ani, în 1968, s-au înlocuit acestea cu regulatoare DDC pe 30 de bucle legate la calculator. Măsura a fost deosebit de eficientă, deoarece s-a obținut o mărire considerabilă a preciziei reglării. Eroarea regulatoarelor DDC a fost numai $\pm$ 7,7°C, față de eroarea stațiilor *set-point* de $\pm$15,4°C.

Conducerea uzinelor de olefine ale lui ICI de la Wilton (Anglia) cu calculatoare electronice a fost una din cele mai spectaculoase realizări din acest domeniu, în ceea ce privește amploarea și eficiența ei [60]. Începutul a fost făcut în anul 1965, cînd un calculator TRW-330 a fost implementat pentru a regla debitele de alimentare, debitele de abur, temperaturile la ieșirea din serpentine și presiunea de aspirație a compresorului de gaz-cracat pe nouă cuptoare de piroliză. Modelul proceselor și tehnicile de optimizare aplicate au fost menționate într-un capitol anterior (pag. 160 ș.a.). În anul 1967 s-au

închis toate buclele de reglare prin calculator, iar după foarte puţin timp, aplicaţia a fost extinsă şi la uzina nr. 5 de olefine, cea mai mare din lume pe vremea aceea, cu o capacitate de 450 000 t/an etilenă.

Pe lîngă capacitatea lor de a pune la dispoziţia tehnologilor informaţiile cele mai complete şi detaliate despre starea de funcţionare a instalaţiilor şi de a regla nemijlocit procesul de fabricaţie pe baza optimizării în timp real a modelului acestuia, calculatoarele de proces îşi aduc un aport de seamă în supravegherea continuă a utilajelor dinamice. Compresoarele de mare performanţă din instalaţiile de olefine sînt dotate cu o serie de relee de interblocare, care le scot din funcţiune în cazurile în care ele sînt periclitate, de exemplu, de nivelele prea mari în vasele de aspiraţie, presiunile prea mici în circuitul uleiului de ungere, de temperaturile prea mari pe aspiraţie sau de creşterea vibraţiilor.

Unele dintre aceste limite sînt intercondiţionate, ceea ce înseamnă că atunci cînd una din ele este depăşită şi întrerupe funcţionarea unui compresor; o mare parte din celelalte variabile ating de asemenea limitele de interblocare, fiind imposibil de determinat uneori, prima şi reala cauză a avariei, ceea ce duce la prelungirea perioadei de oprire, şi dereglarea întregii instalaţii. În cazul existenţei unui calculator de proces, depăşirile valorilor maxime ale parametrilor critici cauzează şi închiderea unor relee de tip contact (intrări digitale în calculator), care constituie întreruperi de proces pe nivele de prioritate înalte.

Rutinele de rezolvare ale acestor întreruperi pot duce, fie la emiterea unor mesaje de alarmă în secvenţele reale de timp, însoţite de o listare a valorilor momentane ale unor parametrii corelaţi cu situaţia de avarie, fie pot acţiona practic instantaneu asupra unor alte relee de tip contact din instalaţie (prin ieşirile digitale), oprind funcţionarea unor pompe sau deschizînd ventilele de golire rapidă ale instalaţiei [61]. Printr-o supraveghere continuă a tuturor parametrilor compresoarelor şi prelucrarea periodică a „fişierelor istorice", eventualele uzuri sau anomalii de funcţionare pot fi mai repede observate, permiţînd o planificare raţională a reviziilor şi prevenind avarii mai grave.

O altă sarcină a calculatoarelor de proces este optimizarea proceselor de ardere, deosebit de numeroase în rafinării şi complexe petrochimice. Unităţile moderne industriale cu acest profil, practic aproape nu mai elimină reziduuri gazoase, în situaţii normale de funcţionare. Hidrocarburi gazoase diferite, de la hidrogen la butan sînt eliminate în anumite faze tehnologice, în reţeaua generală de gaz combustibil, astfel că atît compoziţia, cît şi proprietăţile de ardere diferă în timp. În aceste condiţii, evident că excesul de aer la ardere nu poate fi reglat constant cu regulatoarele analogice.

Analizînd cromatografic continuu compoziţia gazelor combustibile şi recalculînd mai întîi greutăţile specifice medii şi apoi debitele de gaz, corectate în funcţie de presiune, temperatură şi viscozitate este posibilă menţinerea constantă a raportului *aer/hidrocarbură* la valoarea optimă prin reglarea numerică a debitelor respective. Pentru a nu încărca calculatorul de proces cu calculul periodic al modelului arderii, s-au construit „microcalculatoare de debit gravimetric", ale căror memorie conţine modelul arderii pe circuite fixe. La uzinele petrochimice din Wilton există 13 de astfel de „microcalcu-

latoare de debit gravimetric", ale căror memorie conține modelul arderii pe circuite fixe, pentru reglarea raportului *aer/combustibil* pe fluxuri de hidrocarburi cu densitățile variind între 6,9 kg/m³ (butan) și 0,61 kg/m³ (amestec 80% hidrogen și 20% metan) [62].

De fapt, unul din avantajele echipamentelor de calcul numeric în instalațiile tehnologice este acela că, ținînd cont de variațiile continue de compoziție, temperatură și presiune a fluxurilor, adică de perturbații, în esență se pot controla acele mărimi de bază, pentru care a fost proiectată instalația (debitele gravimetrice corectate și entalpiile) și nu parametrii tehnologici (debitele volumetrice și temperatura) care nu constituie, ele singure, informații concludente despre proces [63].

Aplicațiile calculatoarelor de proces în instalațiile de etilenă au cunoscut în ultimii ani o dezvoltare și o răspîndire impetuoasă. În 1970 a intrat în funcțiune complexul petrochimic de la Osaka (Japonia), care a fost dotat cu opt calculatoare de proces, din care două, un IBM 1800 și un YODIC-500, de producție japoneză, reglează cuptoarele de piroliză, respectiv instalația de separare, dintr-o uzină de olefine [64]. Tot un IBM 1800 s-a instalat și în uzinele de olefine BASF de la Köln-Wesseling [65]. Achiziția de date cuprinde 300 de intrări analogice și 500 de intrări numerice. Specific acestei aplicații este faptul că este orientată în principal spre protocolarea datelor de producție și achiziție de alarme pentru supravegherea instalației.

Testarea celor 478 de contacte-limită se face odată la 10 milisecunde. În caz de alarmă, calculatorul determină succesiunea exactă în timp a semnalelor și se apelează programe specifice de urmărire a valorilor măsurate, care reconstituie istoricul evoluției parametrilor pînă la avarie. Instalația tehnologică este oprită automat prin intermediul unui sistem de siguranță. Performanțele deosebite în ceea ce privește viteza și precizia achiziției de date s-au realizat prin utilizarea unor interfețe speciale de proces cum ar fi scanivalvele pentru conversia semnalelor 0,2—1,0 atm sau „evershed"-uri pentru măsurarea nivelelor din rezervoare. De asemenea, aproape 200 de traductoare din instalație sînt electrice și nu au necesitat conversie presiune-curent-tensiune.

Tot mai multă încredere i se acordă regimului DDC. Din cele 180 de bucle de reglare închise prin calculatorul de proces al instalației de etilenă Phillips, de la Sweeny (Texas, SUA), 120 sînt DDC [66]. Tot mai mult se utilizează sistemele cu satelit. În instalația Shell din Deer Park (Texas, SUA), la calculatorul central, un GE-4020, s-a cuplat un minicalculator-satelit tip PDP-8 care prelucrează datele transmise de la 19 cromatografe continue instalate în secție [67]. Într-o altă instalație, chiar un IBM-1800 îndeplinește această funcție [68]. În 1972 a fost lansat un nou tip de calculator de proces de tip modular, CATCO, destinat instalației de etilenă de la Geismar (RFG) [69]. „Modulele" acestuia constau de fapt din „blocuri de reglare ale operațiilor unitare", calculatorul putînd fi configurat în funcție de extinderea aplicației.

În Europa, instalații de olefine dotate cu calculatoare de proces există în Olanda, Franța, Anglia, Italia, R.F.G., R.D.G., R.S. Cehoslovacă, U.R.S.S., R.S. România etc.

În R.S. România, dotarea industriei chimice cu calculatoare de proces este o urmare directă a dezvoltării impetuoase ale acestei ramuri economice și a politicii de ridicare a nivelului de conducere a acesteia la cel de maximă eficiență economică.

Primul calculator de proces din industria petrolului și cea chimică a fost implementat în complexul de piroliză al Combinatului petrochimic Pitești. S-a optat pentru un calculator IBM-1800 de 32 K cuvinte, cu un sistem de operare cu diviziunea timpului (time-sharing), permițînd analiștilor și programatorilor din cadrul *Centrului de calcul al combinatului petrochimic Pitești* să ruleze și un mare număr de programe în regim non-proces, destinate, fie celor mai diverse sectoare de activitate (alte instalații tehnologice, laboratoarele de control tehnic de calitate și de cercetări, serviciile mecanice și de automatizare etc.), fie pregătirii modelelor de reglare și de optimizare off-line pentru complexul de piroliză, înaintea implementării lor on-line. De asemenea, calculatorul servește și la testarea modelelor matematice ale proceselor și instalațiilor care urmează a fi dotate în viitor cu calculatoare de proces. Colectarea datelor se face prin programul standard IBM-1800/PROSPRO.

În prima etapă, cele circa 600 de variabile ale instalației, dintre care circa 10% variabile calculate au fost prelucrate odată la 3 minute, utilizîndu-se pentru aceasta mai puțin de 1 minut, restul timpului fiind disponibil prelucrărilor non-process. Perioada de calcul destinată procesului a fost redusă printr-o organizare rațională a fișierului de variabile pe disc, reducîndu-se la minim numărul transferărilor disc-unitate centrală. Fiind destinat conducerii procesului în regim supervizor și nu DDC, toate informațiile despre variabile sînt nerezidente în unitatea centrală.

Un mare avantaj al programului standard este compatibilitatea lui cu instrucțiuni FORTAN speciale, care permit accesul la o serie de valori caracteristice variabilelor procesului (valori curente, valori-temă, limite maxime și minime, inferioare și superioare de operare, abateri-limită etc.). Cu ajutorul acestor facilități s-au putut elabora programe speciale și generale de bilanțare, precum și de corecție și repartiție a erorilor. În această primă etapă calculatorul a fost utilizat, în ceea ce privește procesul de piroliză, pentru achiziția de date, elaborarea protocoalelor la patru ore, a bilanțurilor la 8 și 24 de ore, precum și a celor lunare și anuale. Orice abatere a parametrilor procesului dincolo de limitele impuse a fost semnalat operatorilor prin intermediul unor mesaje tipărite pe mașini de scris on-line, amplasate chiar în camera de comandă a instalației. Valorile curente și alte restricții atribuite variabilelor pot fi afișate numeric, pe o consolă a operatorului de proces, la cererea acestuia. Mesajele informează și asupra revenirii parametrilor la valorile normale.

În scopul creșterii funcționalității și a eficienței protocoalelor periodice, au fost elaborate o serie de programe speciale, deosebit de utile personalului tehnologic. Astfel, mesajele de alarmă generate de întreruperi de proces au fost completate cu o serie de valori curente ale unor variabile care în mod logic sînt asociate parametrului alarmat, permițînd imediat tehnologilor o interpretare corelată a alarmei. Utilizînd, rutine ceva mai complexe de detectare automată a opririi cuptoarelor în vederea decocsării și a repunerii lor în funcțiune, la fiecare raport de producție se tipărește o situație exactă a

funcționării cuptoarelor și a duratei cumulate de funcționare de la ultima decocsare. Aceste valori urmează a fi înglobate în programul de optimizare globală a cuptoarelor.

O altă rutină apelată periodic detectează aparatura de automatizare defectată și tipărește, odată cu protocolul de producție, ora defectării și ora repunerii în funcțiune după reparare, înlocuire sau calibrare. În ceea ce privește modelele matematice utilizate, ele au fost foarte variate. Într-o perioadă anterioară implementării calculatorului, s-au făcut studii aprofundate ale caracteristicilor procesului de cracare cu abur, definind noi variabile caracteristice, cum ar fi „factorul de etilenă", care oferă mai multe informații despre proces, decît severitatea sau raportul etilenă/propilenă [72]. Instalația a fost înzestrată cu un distilator de proces continuu, adaptat pentru funcționarea pe cele 2 fluxuri de benzină de alimentare, cu densimetre continue și cu cromatografe de proces. În vederea conducerii optimizate a procesului de cracare, s-a optat pentru un model ierarhic (fig. 22).

La primul nivel, se reglează debitul de abur în scopul menținerii unui anumit raport gravimetric abur/benzină. Este vorba de o reglare predictivă, avînd drept variabilă-scop raportul impus, iar drept perturbații, temperatura și presiunea aburului și debitul și densitatea benzinei. Această reglare de raport ceva mai complicată s-a realizat prin cuplarea unui program FORTRAN la fișierul variabilei „debit de abur". Programul calculează noua temă a debitului de abur în condiții corectate.

În faza utilizării mesajelor de operare (reglare în buclă deschisă), același program a aplicat apoi acestei valori și factorul de *„decorectare"* pentru a comunica tehnologilor valori compatibile cu cele reale indicate de aparatele de măsură și control [73]. După închiderea buclelor prin *stațiile set-point*, calculul incrementului de reglare și decorectarea s-a făcut automat prin programul de aplicație PROSPRO.

La nivelul al doilea de conducere s-a proiectat un model de maximizare a conversiei în etilenă, în funcție de densitatea și curba punctelor de fierbere a benzinei și de presiunea de aspirație a compresorului de gaz cracat. Algoritmul consideră debitul de benzină și temperatura de ieșire drept constante impuse prin restricțiile procesului și stabilește *raportul abur/hidrocarbură*, care constituie valoarea-obiectiv a primului nivel de reglare. Valorile de restricție ale debitelor de benzină și ale temperaturii de ieșire pentru fiecare cuptor se stabilesc de către algoritmul de conducere care se află la al treilea nivel ierarhic. În funcție de disponibilitățile de abur de presiune înaltă și de temperatura apei de răcire se calculează un debit maxim de gaz cracat din care, în funcție de tipul benzinelor alimentate în cuptoarele de piroliză, se stabilesc debitele corespunzătoare fiecărui tip de benzină. Repartizarea acestora pe fiecare cuptor în parte și stabilirea temperaturii la ieșirile din serpentine (randamentul maxim de etilenă corespunde și temperaturii maxime admise de ieșire) se poate realiza apoi printr-un tabel de decizii în funcție de durata de funcționare a fiecărui cuptor de la ultima decocsare.

Compresoarele de gaz cracat, de etilenă și de propilenă au fost cuplate la calculator atît prin intrări analogice, cît și prin contacte de întreruperi de proces prioritare. Ghidul-operator urmărește încărcarea maximă a cup-

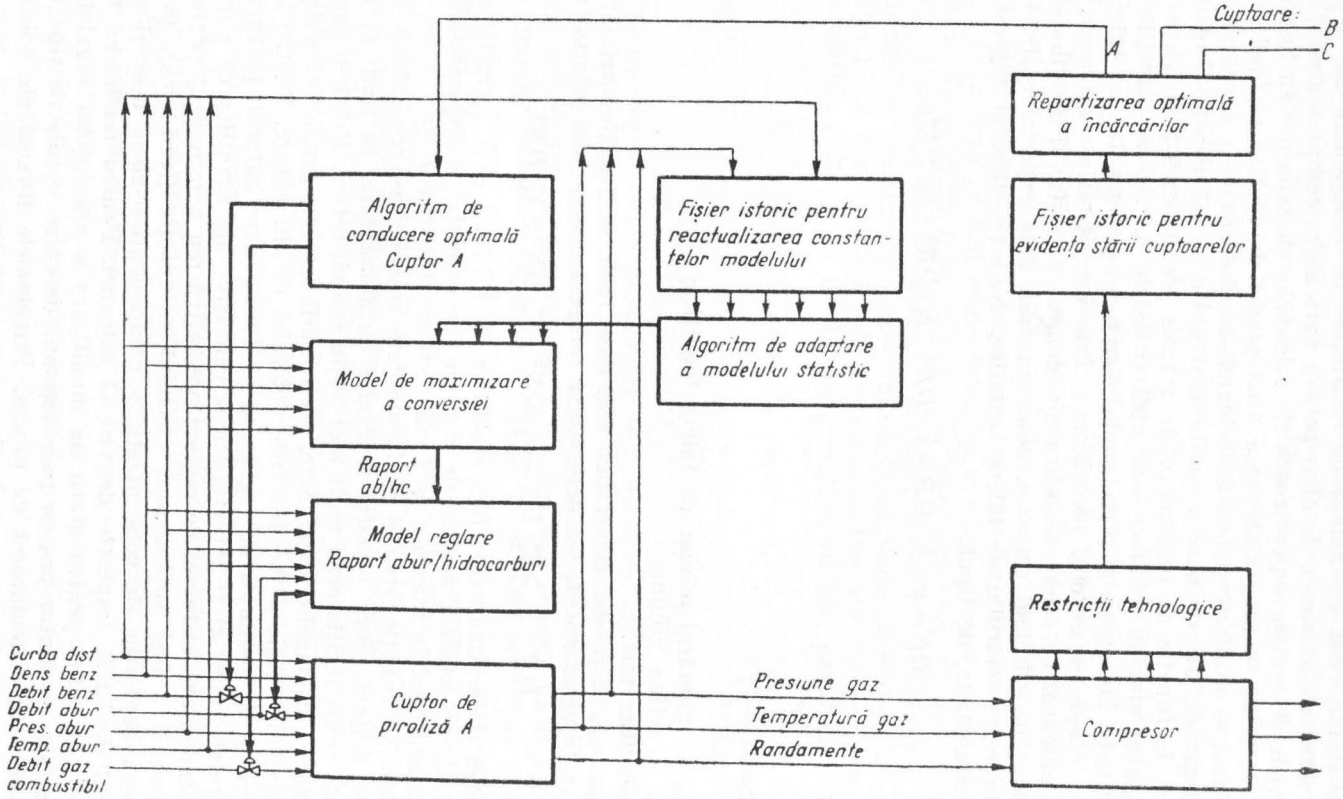


Fig. 22. Schema unui sistem ierarhic de reglare a procesului de piroliză a benzinelor.

toarelor, ținînd cont nu numai de restricțiile de funcționare ale acestora, ci și de rezervele existente de abur pentru antrenarea compresoarelor.

Modelele de reglare supervizoare ale coloanelor de separare au fost de tip hibrid. De pildă, pentru elaborarea unui model de reglare al unei coloane de fracționare multicomponentă (coloană de deetanare) s-a pornit de la metodologia de determinare a refluxului optim a lui Fenske-Underwood-Gilliland, în funcție de performanțele actuale ale coloanei [74]. Pentru calculul constantelor de echilibru s-au utilizat datele A.P.I., iar corecțiile datorate prezenței hidrogenului și metanului s-au făcut pe baza datelor lui Shenn. În prima etapă s-a urmărit identificarea funcționării reale a coloanei, determinînd numărul de talere teoretice din debitul de reflux și distribuția concentrațiilor de-a lungul coloanei, cunoscute din date experimentale. Pentru determinarea numărului de talere teoretice, N, s-au elaborat regresii multiple, polinomiale, de tipul:

$$DN = a + b_1 \cdot DR + b_2 \cdot DR^2 + b_3 \cdot DR^3 + b_4 \cdot DR^4;$$

unde:

$$DN = \frac{N - N_{min}}{N+1};$$

$$DR = \frac{r - r_{min}}{1+r};$$

N_{min} — numărul minim de talere teoretice;
r_{min} — reflux minim;
r — reflux real.

N_{min}, r_{min} și r s-au determinat din date reale de funcționare, iar după aceea, N fiind cunoscut, s-a determinat refluxul necesar din relația inversă:

$$DR = a^* + b_1^* \cdot DN + b_2^* \cdot DN^2 + b_3^* \cdot DN^3 + b_4^* \cdot DN^4.$$

Pentru elaborarea expresiilor statistice ale lui N_{min} și R_{min} (rația minimă de reflux), s-a utilizat analiza de regresie, de corelație și dispersională, estimînd concordanțele maxime pe baza testelor statistice F și t.

Analizînd funcționarea și performanțele coloanei s-a considerat ca perturbație majoră, doar variația debitului de alimentare, în timp ce modificările de concentrație erau mult mai puțin semnificative. Printr-o conducere optimizată a coloanei de deetanare, s-a urmărit reglarea predictivă a debitului de reflux, în funcție de modificările debitului de alimentare. Pentru a putea ține cont și de modificările regimului de funcționare datorate perturbațiilor necontrolate, cum ar fi caracteristicile calitative ale agenților de vaporizare și de condensare, sistemul de reglare predictivă (cu reacție de la perturbație-feedforward) a fost suplimentat cu unul cu reacție (feed-back), pentru a compensa depășirile de concentrație a componenților-cheie ușor și greu în produsul de bază, respectiv de vîrf al coloanei. Pentru realizarea fizică a reglării, s-a optat pentru stații de modificare a referințelor regulatoarelor pneumatice, cu motor pas cu pas, acționat de către ieșirile de tip „tren de impulsuri" din calculatorul de proces. Principalele fluxuri ale coloanei au fost prevăzute cu cromatografe de proces multiflux.

Diferit a fost abordată reglarea unei coloane de superfracționare a amestecului binar etilenă-etan [75]. Metoda Fenske-Gilliland-Underwood nu a putut fi aplicată în acest caz și s-a utilizat metoda din „taler în taler", cu care s-a obținut o bună concordanță a modelului cu datele experimentale, însă care nu a putut oferi informații exacte pentru reglarea în timp real, neținînd cont de dinamica procesului, respectiv de variația eficienței talerelor cu încărcarea coloanei.

S-a cules un mare număr de seturi de date, constînd din debitul de alimentare, F, concentrația alimentării, X_F, temperatura de alimentare, T_0, debitul de reflux, R, și presiunea absolută, P, din vîrful coloanei, care s-au corelat, împreună cu unele date calculate din bilanțul termic, cum sînt entalpia agentului de vaporizare și a agentului de condensare. S-au considerat numai acele seturi de date experimentale, pentru care limitele de puritate în vîrf și în bază au fost respectate. S-a corelat refluxul, numărul de talere teoretice N_t și aportul de căldură din baza coloanei, Q_B cu temperatura, debitul și compoziția alimentării, care s-au dovedit a fi singurele variabile perturbatoare semnificative care influențează variabilele dependente. Semnificația lor a fost stabilită prin testele statistice ale analizei dispersionale.

Corelațiile utilizate în final pentru reglare au fost de forma:

$$R = a_0 + a_1 \cdot F \cdot X_F + a_2 \cdot T_0 + a_3 \cdot P + a_4 \cdot \frac{1}{N_t} + a_5 \cdot Q_F;$$

respectiv:

$$Q_B = b_0 + b_1 \cdot T_0 + b_2 \cdot N_t + b_3 \cdot Q_F + b_4 R;$$

în care: Q_F este entalpia produsului de alimentare, iar variabila de reglare propriu-zisă a celei de-a doua ecuații a fost debitul de agent de vaporizare, recalculat din valoarea impusă a entalpiei necesare în baza coloanei Q_B. Schema de principiu a reglării celor două variabile rezultă din fig. 29.

Programul de calcul analitic este apelat ori de cîte ori există variații ale unor parametrii care afectează eficiența de separare a talerelor în principal la variațiile debitului de alimentare și de reflux. Frecvența rulării programului, cu o durată de circa 2 minute este destul de mică; odată la cîteva ore. Numărul talerelor teoretice în zona superioară și cea inferioară a coloanei este păstrat într-un registru de memorare al calculatorului și este considerat constant în perioada dintre două rulări succesive ale programului de calcul. La variații mai mari decît cele impuse ale variabilelor independente din prima și a doua ecuație de reglare, se recalculează întîi noua valoare a refluxului și apoi noua valoare a aportului termic din baza coloanei, considerînd eficiența coloanei cea corespunzătoare numărului de talere N_t, memorat așa cum s-a arătat. Reglarea are loc prin generarea de impulsuri spre stațiile de modificare ale referinței regulatoarelor respective.

Analiza sistemului tehnologic al instalației de olefine de la Pitești, a demonstrat posibilitatea obținerii unor beneficii importante atît în urma supravegherii funcționării acesteia între limitele impuse de siguranță, cît și în urma creșterii fizice și valorice a producției. Acest ultim aspect este și scopul principal al optimizării sistemului. Acesta a fost subdivizat în trei mari subsisteme, în funcție de scopul urmărit în fiecare subsistem în parte.

Dacă scopul principal al reglării optimale a cuptoarelor de cracare cu abur a fost creşterea randamentului de etilenă, iar a reglării coloanelor de distilare, mărirea gradului de recuperare al acestora şi reducerea consumurilor de agent de frig în condensatorul de reflux, în cel de-al treilea subsistem, cel de conversie catalitică a acetilenei din fluxul etilenă-etan, s-a urmărit reducerea pierderilor de etilenă prin hidrogenarea secundară a acesteia în etan.

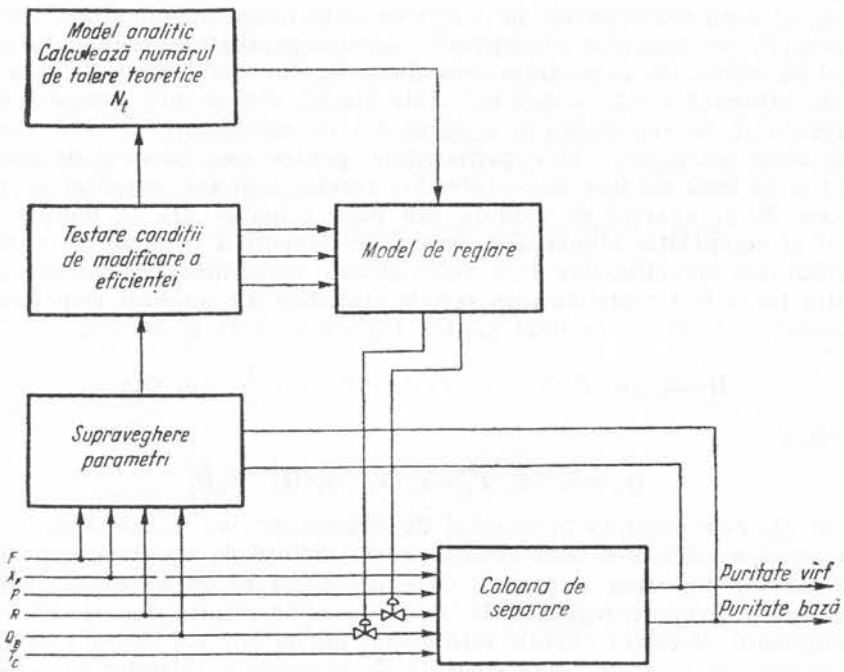


Fig. 23. Schema de principiu a reglării prin calculator a unei coloane de etilenă-etan.

Într-o primă parte a analizei funcţionării reactoarelor catalitice s-a urmărit stabilirea unui criteriu de apreciere obiectivă a performanţelor reactoarelor, în funcţie de gradul de conversie al acetilenei în etilenă, de aportul termic necesar menţinerii activităţii catalizatorului şi de selectivitatea reacţiei de hidrogenare a acetilenei faţă de cea a etilenei. S-a reuşit astfel stabilirea unui indice de performanţă, denumit funcţionalitate, F [76]:

$$F = \frac{K}{r \cdot (\Delta t_t)^{1/2} \cdot t_{max} \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{100}\right)^n}$$

unde:

K este o constantă specifică instalaţiei;
t_t — suma creşterilor de temperatură pe cele două reactoare catalitice;
r — raportul molar H_2/C_2H_2;

t_{max} — temperatura maximă din sistemul de reacție;
n — exponent funcție de α;
α — pierderile de etilenă.

Tot în această primă etapă a analizei s-a reușit și determinarea unor limite ale funcționalității, care indică necesitatea regenerării catalizatorului. Valoarea momentană a funcționalității depinde însă de istoria catalizatorului (numărul de regenerări anterioare, cocsări etc.), dar corelația dintre funcționalitatea maximă și timpul de funcționare nu se poate stabili, tocmai din cauza faptului că instalația nu a fost condusă la parametrii optimi, corespunzători funcționalității maxime. Performanțele procesului sînt influențate de variabilele perturbatoare măsurabile și nemăsurabile. Dintre primele fac parte concentrația acetilenei în alimentarea reactoarelor, concentrația hidrogenului în fluxul de hidrogen și debitul de fracție etilenă-etan. Nu sînt controlabile caracteristicile patului catalitic (grad de cocsare, coeficient de dezactivare, suprafața activă etc.), care de asemeni afectează procesul. Problema de reglare optimală s-a rezolvat în final prin conexiunea unui sistem de reglare predictivă a debitului de hidrogen injectat în fluxul de etilenă-etan, în funcție de variabilele perturbatoare măsurate continuu, cu un sistem de acțiuni de corecție feed-back a acestuia, în funcție de analiza fluxului la ieșirea din cele două reactoare înseriate. Practic, este vorba de o optimizare adaptivă pe baza unui model logic elaborat prin corelarea efectelor fenomenelor cinetice și termodinamice ale catalizei. Programul de optimizare adaptivă a modelului de reglare urmărește, fie compensarea dezactivării sau deselectivării catalizatorului în timp, fie micșorarea severității condițiilor de reacție, cînd încărcarea specifică a catalizatorului scade, în scopul utilizării raționale a acestuia și prelungirea duratei de funcționare globale.

Modelul a fost abordat sub aspectul compatibilității sale cu programul general de aplicație al calculatorului, PROSPRO. S-a definit drept variabilă-scop, raportul H_2/C_2H_2, notat cu T, în debitul de alimentare al reactoarelor:

$$T = \frac{r_1 \cdot c_2}{x_1 \cdot c_1};$$

unde:

r_1 este debitul de hidrogen brut;
x_1 — debitul de fracție etan-etilenă;
c_1 — concentrația acetilenei în debitul de fracție etan-etilenă;
c_2 — concentrația hidrogenului.

Dacă r_1 este variabila reglată, pentru compensarea abaterii valorii variabilei-scop de la temă, ΔT, datorită modificării valorilor perturbațiilor cu Δx_1, Δc_1, respectiv Δc_2 este necesară modificarea valorii reglate cu Δr_1. Aceasta înseamnă anularea diferențialei totale a funcției:

$$f = T \cdot x_1 \cdot c_1 - r_1 \cdot c_2;$$

adică, după trecerea la diferențe finite:

$$K_1 \cdot \Delta T + K_2 \cdot \Delta r_1 + K_3 \cdot \Delta c_1 + K_4 \cdot \Delta c_2 + K_5 \cdot \Delta x_1 = 0;$$

unde:

$$K_1 = x_1 \cdot c_1;$$

$$K_2 = -c_2;$$

$$K_3 = T \cdot x_1;$$

$$K_4 = -r_1;$$

$$K_5 = T \cdot c_1;$$

expresia echivalînd cu expresia „Ecuației de Ajustare PROSPRO".

În funcție de pierderile de etilenă sau la depășirea limitei maxime admise de acetilenă la ieșirea din sistem, și în funcție de interpretarea logică a semnificației acestor date de ieșire (efecte ale variabilelor perturbatoare necontrolate), programul de optimizare reactualizează tema raportului molar H_2/C_2H_2, această variabilă-scop constituind legătura dintre programul de reglare și cel de optimizare, acesta din urmă stabilind însă și temperatura optimă de reacție, t_0. Algoritmul programului de optimizare s-a elaborat pe baza unui tabel de decizii. Schema de principiu a modelului este redată în fig. 24.

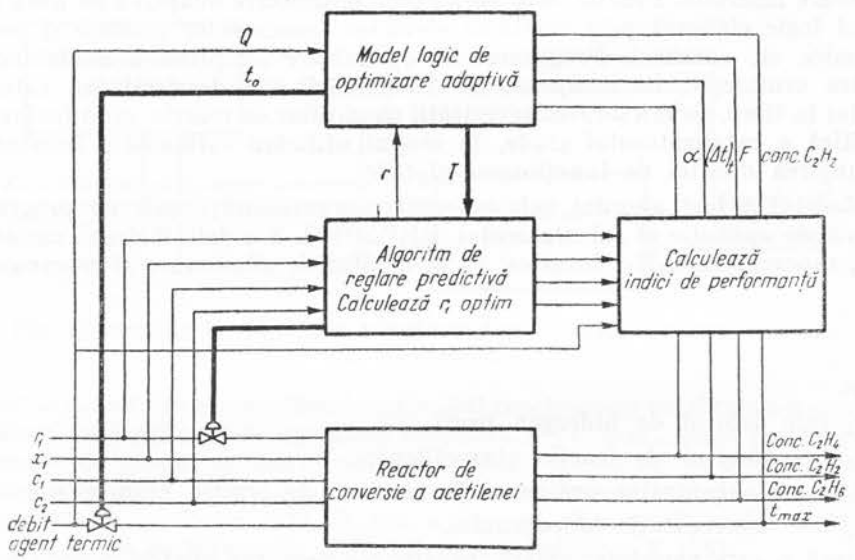


Fig. 24. Schema sistemului de conducere a procesului de conversie a acetilenei.

Autoadaptarea modelului la starea catalizatorului ține cont de fapt de dinamica procesului.

Inițial, programul de reglare și optimizare a fost elaborat integral în cadrul PROSPRO și destinat regimului ghid-operator. Chiar și în această etapă el s-a dovedit deosebit de eficient, pierderile de etilenă reducîndu-se cu 52%

față de cele din perioada funcționării fără calculator, ceea ce înseamnă o producție valorică suplimentară de circa 1,2 milioane lei anual. Aceste cifre au fost calculate din calculul pierderilor de etilenă într-o perioadă de trei luni înainte și trei luni după implementarea ghidului de operare și efectuarea testului de semnificație a diferenței mediilor a două serii de măsurători [77].

Foarte curînd s-a dovedit însă, că apelarea programului și reactualizarea valorilor prin — eliminarea unor instrucțiuni lipsite de sens în perioada dintre cele două optimizări — puteau fi mult simplificate. De asemenea, pe măsura progresării aplicației, au devenit necesare o serie de mesaje nestandard pentru operatorii tehnologici, ca urmare a unor programe speciale de detectare a unor analize eronate, pe baza bilanțului pe componenți în jurul reactorului sau pe baza altor rutine de alarmă. De asemeni, s-a constatat ca fiind deosebit de utilă, tipărirea pe mașina de scris din tabloul de comandă a tuturor valorilor variabilelor măsurate și calculate mai importante în momentul emiterii mesajelor de operare, operatorul chimist avînd mai multe argumente la îndemînă în judecarea mesajelor, detectîndu-se uneori chiar date eronate din cauza defectării unor aparate de măsură.

Pentru a realiza aceste deziderente ale tehnologilor, s-a renunțat la scrierea programului de optimizare folosind „Acțiunile Generale PROSPRO" și s-a optat pentru rezolvarea întregului algoritm de optimizare adoptivă printr-un lanț de programe scrise în FORTRAN, apelate de către o variabilă specială PROSPRO. Această tehnică a simplificat foarte mult exploatarea programelor și a redus numărul de mesaje de operare la un număr strict necesar operatorului, însă suficient pentru a putea fi util [78].

Pentru identificarea proceselor în timp real, testarea programelor în regim *off-line* și *on-line*, s-au elaborat un mare număr de rutine utilizate scrise în FORTRAN și ASSEMBLER pentru crearea și întreținerea fișierelor, prelucrarea statistică a datelor din fișiere, listări selective de variabile dintr-un modul anumit al instalației, programe de achiziție și prelucrare a semnalelor de la cromatografele de proces, pentru integrarea unor variații de parametrii pe un trasor $X-Y$, deservit de către unitatea centrală sau pentru deservirea consolei operatorilor chimiști. Sistemul de programe de aplicații elaborate și implementate în instalația de etilenă a permis atît o cunoaștere mai profundă a caracteristicilor acesteia, cît și acumularea unor cunoștințe mai detaliate în legătură cu aspectele *hard* și *soft*, care se pun la alegerea unor echipamente pentru aplicații viitoare.

BIBLIOGRAFIE

1. Farrar, G. L. În: Oil Gas J., 29 apr. 1963, p. 90
2. * * * Oil Gas J., 21 oct. 1963, p. 60
3. Nitler, R. L., Brown, E. K. În: Oil Gas J., 6 mai 1963, p. 152
4. Dahl, J. V., Dugger, F. R. În: Oil Gas J., 16 sept. 1963, p. 122
5. Ziegler, R. În: Rev. Assoc. Franc. Techn. Petrole, nr. 208, iulie+aug., 1971, p. 65
6. Hodge, B. *Sixth World Petroleum Congress*, paper II, sec. VIII, 1963, Frankfurt/Main
7. Pietraru, M. *Conferință la IBM Customer Executive Seminar.* Data Processing in the Chemical Industry, Poiana Brașov, România, 12—14 iunie 1973

58. Grigoriu, I. *Utilizarea calculatoarelor electronice în industria chimică* (Lucrare de sinteză), CDICP, Buc., 1970, p. 44
59. Bousquet, R. H., Evano, G. R. În: Chim. Ind. Gen. Chimique, vol. **103**, nr. 1, ian. (1970), p. 99
60. Duncanson, A. În: Oil Gas Intern., nr. 8, 1968, p. 66 și „J. Systems Eng.", vol. **1**, nr. 2, 1970
61. Zimmermann, A. În: Computer Praxis, vol. **6**, nr. 12, dec. (1973), p. 354
62. Butler, P. A. În: Chem. Proc. Eng., vol. **52**, nr. 10, oct. (1971), p. 57
63. Byer, G. T. În: Chem Engng., 6 iulie, 1964, p. 125
64. Ishihara, Z. În: Chem. Econ. Eng. Rev., vol. **4**, nr. 1, ian. (1972), p. 18
65. Grohè, F. *IBM Customer Executive Seminar*: Data Processing in the Chemical Industry Poiana Brașov, România, 12—14 iunie 1973, Manuscript
66. Wherry, T. C., Bemington, E. N., Lupfer, D. E., Miller, E. C. În Chem. Eng. Progr., vol. **64**, nr. 4, apr. (1968), p. 33
67. Sommer, M., Coake, E. F., Goehring, J. E., Haydel, J. J. În: Chem. Eng. Progr., vol. **67**, nr. 10, oct. (1971), p. 54
68. Löscher, R. A. În: Chem. Eng. Progr., vol. **67**, nr. 10, oct. (1971), p. 64
69. * * * Chem. Engng., vol. **79**, nr. 4, 21 febr. (1972), p. 42
70. Niculescu-Mizil, E. *Efecte economice ale folosirii calculatoarelor electronice în conducerea proceselor tehnologice în industria chimică*. CDICP, București, 1970, p. 113
71. Farrar, G. L. În: Oil Gas J., 7 dec. 1970, p. 83
72. Cojocaru, I., David, D., Georgescu, M. E.C.E.C.I.C., *Symposium on Olefines Production*. Bratislava, 4—9 sept. 1972, Referat GE 72-16319
73. Georgescu, M., Necula, P. *Ghid de operare-cuptoare de piroliză*, Centrul de Calcul al C. P. Pitești, lucrare nepublicată
74. Sima, N., Stănculescu, C. În: Revista de Chimie, vol. **26**, nr. 7 (1975), p. 573
75. Vîrtej, L., Racoviţan, T. *Ghid de operare-coloana etilenă-etan*, Centrul de Calcul al C. P. Pitești, lucrare nepublicată
76. Laiber, V., David, D. În: Revista de Chimie, vol. **24**, nr. 10 (1973), p. 775
77. Laiber, V., David, D. În: Revista de Chimie, vol. **25**, nr. 12 (1974), p. 979
78. Laiber, V., Racoviţan, T., David, D. *Al III-lea Congres Internațional de Cibernetică și Sisteme*, București, 25—29 aug. 1975, Secția Cibernetică industrială

3.3. Conducerea proceselor de sinteză organică cu calculatoare de proces

Aplicațiile de informatică în domeniul proceselor din industria chimică organică se caracterizează în primul rînd printr-o diversitate foarte mare. La aceste procese o analiză temeinică a sistemului tehnologic se impune cu atît mai mult, cu cît ele sînt în general mai puțin studiate. Spre deosebire de procesele de separare din rafinării și cele chimice din petrochimia de bază, foarte bine cunoscute și de o stabilitate mare, procedeele din această ramură industrială au cîteva caracteristici deosebit de importante, din punctul de vedere al analistului de sistem, cum ar fi cele enumerate în continuare.

1. *Sintezele organice sînt principial foarte diferite între ele ca tehnologie* și ca atare nu se poate conta pe programe standard de aplicații, pe modele generale de reglare ușor implementabile sau pe comercializarea soft-ului propriu, elaborat pentru o aplicație specifică.

2. *Capacitățile de producție sînt în general mult mai mici decît cele din rafinării*, deci se impune o analiză foarte atentă a justificării implementării unui calculator, prin valoarea unei producții suplimentare.

3. *Sintezele organice sînt procese chimice în care selectivitatea catalizatorilor pentru produsul util are o importanță cu totul deosebită* și care complică de obicei modelele, care vor trebui să țină seama de regimurile tranzitorii ale proceselor.

4. *Spre deosebire de separările din rafinării, procesele de separare din cadrul tehnologiilor organice reclamă de obicei purități foarte avansate.*

5. *În procesele de separare din chimia organică intervin clase foarte diferite de substanțe* cu proprietăți foarte diferite de cele ale hidrocarburilor.

6. *Tipurile diverse de substanțe chimice necesită utilizarea unor echipamente de analiză în flux foarte complicate și costisitoare*, uneori fluxurile neputînd fi analizate în timp util, cu precizia dorită și cu fiabilitate acceptabilă a aparatelor.

7. *Stările de agregare variate* (gaze, lichide newtoniene, soluții, emulsii, suspensii, lichide vîscoase, topituri, granule, pulberi etc.), *precum și condițiile de lucru* (temperaturi joase, presiuni pînă la 2 000 atm, vid avansat) *fac ca însăși aparatura de măsură să fie greu realizabilă, o achiziție de date corectă devenind problematică.*

8. *Diversitatea mare de parametrii și de compoziții îngreunează mult elaborarea modelelor matematice*, deoarece parametrii de stare, constantele cinetice și termodinamice și proprietățile fizico-chimice se cunosc doar în cazuri foarte rare din date experimentale.

9. *Fluxurile tehnologice din aceste instalații sînt de obicei foarte numeroase, ceea ce ridică mult costurile necesare dotării lor cu aparate de măsură*, fără de care nici o bilanțare nu poate fi corect întocmită sau echilibrată.

10. *Ritmul de uzură morală a tehnologiilor organice fiind mai rapid decît cel al proceselor de prelucrare a țițeiului și cel al proceselor petrochimice de bază, trebuie ținut cont de perioade mult mai scurte de implementare a conducerii prin calculator și de o eficiență estimată mai mare a investițiilor*, pentru a putea fi sigur, că amortizarea acestora se face înainte de înlocuirea procedeului tehnologic respectiv.

Analiza în parte ale acestor zece puncte pentru fiecare aplicație este absolut necesară pentru stabilirea nivelului de rentabilitate a conducerii prin calculator și implicit, pentru stabilirea configurației minime necesare a calculatorului și a gradului minim necesar de dotare suplimentară cu aparatură de măsură și control a instalațiilor. Este o activitate grevată de o răspundere deosebită, în urma căreia se poate opta: fie pentru o dotare completă a instalației cu aparatură de măsură și de control și proiectarea reglării tuturor buclelor printr-un calculator puternic, cu riscul de a nu putea realiza integral proiectul, din cauza imposibilității elaborării unor modele de reglare și optimizare; fie pentru dotarea doar a unor utilaje mai importante și proiectarea reglării doar a cîtorva bucle considerate vitale, printr-un calculator de mică sau medie capacitate, cu riscul de a nu putea valorifica în final toate modelele sau rezervele procesului.

În orice caz, așa cum se va exemplifica în continuare, în întreprinderi chimice mari s-au realizat sisteme informatice foarte variate, începînd de la minicalculatoare de culegere de date pînă la sisteme ierarhice cu patru nivele și cu sarcini foarte diferite, de la culegerea de date pînă la reglarea directă

numerică a instalației complete. Din aceste motive, așa cum s-a mai arătat anterior, calculatoarele de proces nu pot fi introduse pentru reglarea proceselor după anumite criterii globale sau cazuri precedente, ci doar pe baza unei analize de sistem elaborate la un înalt nivel tehnic.

Comparînd aplicațiile din SUA și din Europa, ceea ce iese în evidență în primul rînd este faptul că în SUA aplicațiile de reglare on-line, fie în regim ghid-operator (open loogp), fie în regim de reglare super-vizoare (set-point control) sau direct numerică (DDC), au o pondere mult mai mare decît în Europa, unde există un număr mare de aplicații, în care calculatoarele sînt utilizate doar pentru achiziția de date și supravegherea funcționării instalației între limitele impuse ale parametrilor tehnologici. Nu se dorește aici explicarea deosebirilor, însă cert este, că în ambele cazuri calculatoarele de proces s-au dovedit a fi utile și eficiente, mărind siguranța în funcționarea instalațiilor și aducînd beneficii importante întreprinderilor. Oricum, este foarte interesant faptul că decizia asupra modului de utilizare a calculatorului de proces sau exploatarea programelor nu mai intră în atribuțiile centrelor de calcul ale întreprinderii, ci revin secției respective. Tehnologii de aici pot evident solicita rezolvarea unor probleme și programarea lor ca servicii ale centrului de calcul.

Aplicațiile actuale sînt proiectate în general după o experiență mai îndelungată în această activitate.

La BASF de pildă, încă din anul 1959, deci în anul apariției primei aplicații de proces în SUA, s-a luat hotărîrea de a implementa unele calculatoare de proces în uzinele chimice de la Ludwigshafen (RFG), [1]. La început s-a modelat statistic, prin analiză de regresie, sinteza acrilatului de butil, stabilind ca funcție-obiectiv maximizarea beneficiilor. Modelul de reglare rezultat din studii a fost simulat și perfecționat pe un calculator independent IBM-7090. Odată cu extinderea instalației tehnologice s-a preconizat și achiziționarea unui calculator de proces relativ mare, probabil un PDP 11/40. Începînd din 1962 s-au închis buclele de reglare predictivă în regim supervizor printr-un calculator TRW-300, în instalația de sinteză Oxo. Acestei prime aplicații i-au urmat apoi mai multe studii experimentale, printre care și o aplicație de reglare directă numerică (DDC) multivariabilă cu un calculator Siemens. care au permis să se fructifice datele de experiență într-o serie de concluzii. Astfel, aici s-a considerat că în general, procesele chimice existente în întreprindere prezintă o inerție relativ mare, ceea ce nu justifică optimizările în timp real. În schimb, elaborarea modelelor proceselor și simularea acestora pe calculatoare independente sînt de mare importanță pentru cunoașterea funcționării instalațiilor.

Supravegherea on-line a proceselor complexe de către calculatoare de proces este astăzi de dorit și eficient pentru a asigura securitatea funcționării utilajelor, în special a celor dinamice. Reglarea directă numerică se impune în cazul proceselor discontinue, unde sistemele de comandă cablate sînt relativ utile, însă nu pot ține cont de secvențele în timp ale operațiilor, pe baza unor decizii logice. În aceste cazuri însă se impune și dublarea unității centrale pentru a mări fiabilitatea sistemului. Desigur că toate aceste concluzii sînt valabile în cazul specific amintit, considerațiunile de eficiență fiind făcute pe baza prețurilor din 1972. Se menționează existența unor minicalcu-

latoare Dietz Mincal 523 de 8 K cuvinte în instalațiile de metanol, amoniac și oxigen, utilizate pentru calculul producției și al consumurilor și pentru supravegherea funcționării instalațiilor. Aceleași scopuri s-au urmărit și la aplicația de la uzinele de olefine din Köln-Wesseling, menționată într-un capitol precedent (pag. 336).

Sînt foarte numeroase aplicațiile din întreaga lume, în care s-a optat pentru acest regim de supraveghere și reglare optimizată în regim ghid-operator, ceea ce poate fi rentabil doar cu o pregătire corespunzătoare, atît a personalului tehnologic, cît și a programatorilor de aplicații deoarece, pentru a putea fi utilizat eficient, un program trebuie adaptat regimului de lucru specific, pînă și din punct de vedere psihologic.

Tot în Europa, la Hüls AG din Marl (RFG), s-a acordat o importanță diferită aplicațiilor de proces, apreciind mult mai mult închiderea buclelor. O prezentare generală a acestor aplicații a fost făcută în 1968 la Marianske Lazne (R. S. Cehoslovacă), cu ocazia celui de al III-lea Congres internațional de inginerie chimică, construcții de utilaje și automatizare [2]. În ceea ce privește echipamentele de calcul, în 1968 au existat aici două calculatoare Dietz Mincal pentru supravegherea unei instalații de oxid de etilenă, respectiv sinteză-oxo, aceasta din urmă fiind un calculator-satelit. Pentru reglarea DDC a unei instalații de acetaldehidă s-a utilizat un Siemens 303 P, iar pentru polimerizarea butadienei și a clorurii de vinil s-au utilizat calculatoare Foxboro; un PCP-8, respectiv un sistem dual PCP-88.

Reglarea convențională analogică a coloanelor de distilare a acetaldehidei nu a dus niciodată la stabilirea unor regimuri stabile optimale, motiv din care reglarea DDC a fost utilizată și s-a dovedit eficientă [3]. Un astfel de sistem, cum funcționează la Hüls, începînd din anul 1967, este mult mai complex decît un sistem DDC pe o coloană de fracționare a hidrocarburilor, de exemplu. Se reglează nu numai raportul de reflux și debitul agentului de vaporizare, ci și debitul de alimentare, debitul apei de răcire, raporturile de reciclu și purjele de menținere a presiunii pe sistem [4]. Printre beneficiile realizate în astfel de aplicații, se menționează extinderea domeniului de operare al coloanei și economii de 5—10% la consumul de energie.

Începînd tot din 1967 s-au închis buclele de reglare în regim supervizor (set-point control), printr-un calculator PCP-8 cu 12 K, la o instalație de polimerizare stereospecifică a butadienei în regim continuu care cuprinde 5 linii tehnologice [5]. Calculatorul de proces reglează debitele de alimentare în fiecare reactor, efectuînd corecțiile de presiune și temperatură și contorizînd debitele. Prin reglarea debitului de agent de răcire în mantaua reactorului și a debitului de monomer s-a urmărit respectarea unui profil optim în timp al temperaturii de reacție. Printr-un model matematic al procesului, s-a corelat conversia polimerizării cu densitatea și viscozitatea amestecului de reacție. Reglarea s-a extins și asupra coloanelor de recuperare a solventului [6].

Dacă acest tip de reglare este clasic, cu reacție, s-au pus la punct și aplicații de reglare predictivă a temperaturilor din reactoarele de obținere a cauciucurilor sintetice [7]. În producția de cauciuc sintetic aplicațiile calculatoarelor de proces datează din jurul anului 1961. Cu ușurință pot fi reglate de pildă 20 de reactoare de copolimerizare în emulsie a stirenului și a butadienei. Analizoare speciale de densitate a latexului efluent din reactoare, furnizează

datele necesare calculului conversiei [8]. Modelele de reglare predictivă, cuprinzînd ecuațiile de calcul ale vitezei de reacție și ale distribuțiilor maselor moleculare, permit controlul parametrilor de polimerizare în scopul realizării conversiei și plasticității impuse de calitatea cauciucului [9].

Programele de aplicații din tehnologia fabricării cauciucurilor și în general, al polimerizărilor discontinue, dar și continue, au devenit foarte complexe, ducînd la obținerea unor importante beneficii. Cele mai pronunțate îmbunătățiri ale proceselor au rezultat dintr-o utilizare mai intensivă a utilajelor tehnologice, permițînd mărirea debitelor de alimentare și operarea mai apropiată de limitele fizice reale ale procesului sau de limitele de restricție ale instalației. Astfel a fost mărită capacitatea coloanelor de recuperare a solvenților, prin operarea la încărcări de vapori și lichid mai mari. Timpii de staționare în reactoare au fost reduși prin mărirea vitezelor de reacție, iar reactoarele de rezervă, la sisteme înseriate, au fost menținute la o încărcare minimă prin utilizarea celor curente la capacitățile lor maxime [10].

Foarte asemănătoare cu tehnologiile de obținere a cauciucurilor sintetice, sînt celelalte tipuri de polimerizări la presiuni joase, care au loc în reactoare cu agitare, în majoritatea cazurilor continue, înseriate.

Prima informație despre conducerea unei instalații de polimerizare a clorurii de vinil cu un calculator de proces datează în 1966 [11]. Este vorba de un Foxboro PCP-88 în instalația Hüls din Düsseldorf (RFG), unul identic fiind implementat cu un an mai tîrziu la Marl (RFG) pentru conducerea a 80 de reactoare cu agitare [2].

Se observă ușor, că numai după trei ani de la prima aplicație DDC, s-a recunoscut de către majoritatea întreprinderilor mari, că o reglare secvențială optimă a proceselor discontinue este posibilă exclusiv cu ajutorul calculatoarelor de proces, ceea ce astăzi este unanim acceptat, în special după apariția calculatoarelor cu fiabilitate mărită [12]. O caracteristică generală a aplicațiilor numerice de reglare a proceselor discontinue, este utilizarea pe scară largă a sistemelor duale [21, 13, 14].

Un singur calculator poate regla procesul de producție pe 10 linii de polimerizare, fiecare avînd cîte 8 reactoare cu agitare. Al doilea calculator este în rezervă, însă poate servi la rularea unor alte programe cu caracter științifico-tehnic sau economic. În caz de cădere a calculatorului activ, cel de rezervă preia automat, cu prioritatea cea mai înaltă, toate funcțiunile de reglare ale primului, avînd acces atît la sistemul de operare, cît și la fișierele de variabile de pe discul comun al sistemului. Economiile care se realizează în mod curent în astfel de cazuri, se situează în jurul valorii de 20% [13].

De la caz la caz, eficiența unui singur calculator sau rentabilitatea unui sistem dual desigur că trebuie analizate, însă orientativ, un singur calculator devine rentabil de la circa 24 de reactoare reglate în sus. În ceea ce privește sistemele duale, achiziționarea unui procesor suplimentar ridică de obicei prețul echipamentului doar cu cel mult 20%, ceea ce se poate însă acoperi din beneficiile suplimentare obținute în urma utilizării calculatorului pasiv pentru rulări de alte programe.

Pentru a mări și mai mult fiabilitatea, prin reducerea probabilității de apariție a defecțiunilor la interfața de proces, într-o foarte recentă aplicație

de la Pernis (Franța), s-a implementat un sistem dual de calcul și conducere compusă din două calculatoare de proces Kent K 70, fiecare avînd acces la un disc comun, însă fiecare avînd și interfața proprie la proces [14]. La această aplicație nu se reglează presiunea și temperatura, care sînt doar supravegheate, ci încărcarea reactorului, reacția de polimerizare a clorurii de vinil și descărcarea și pregătirea reactorului pentru șarjele următoare.

Realizări deosebit de eficiente sînt cele de reglare predictivă a polimerizării, pe baza unor modele analitice deosebit de complexe. Pentru polimerizarea clorurii de vinil de exemplu, bilanțul termic al reactorului conține cinci variabile independente: temperatura și presiunea din reactor, temperatura și presiunea apei de răcire și debitul de apă în mantaua reactorului. Prin rezolvarea sistemului de două ecuații diferențiale, rezultă temele optimizate ale debitelor de apă și de abur pentru reactor, în scopul menținerii unui profil de temperatură determinat în timp. Un calculator de tipul CAE 90 de 8 K poate realiza un astfel de tip de reglare predictivă în regim direct numeric, pentru un număr de 120 de reactoare [15].

Algoritmi de reglare deosebit de complecși au fost elaborați de către Taylor Instruments, Process Control Division, care livrează împreună cu sistemele duale de calculatoare Taylor 1010 N, și un limbaj specific proceselor discontinue și chiar pachetul-program de aplicație pentru conducerea direct numerică a polimerizării clorurii de vinil [16].

Procedeul industrial cel mai larg utilizat este cel în suspensie. Volumul reactoarelor cu agitare utilizate azi ajunge la 150 000 litri. Una din primele probleme care apar la acest tip de vase este faptul, că îndepărtarea căldurii de reacție devine dificilă prin agentul de răcire din manta, deoarece în condiții de similitudine, suprafața de transfer crește doar cu puterea 2/3 a volumului reactorului. Controlul temperaturii este esențial la acest proces, deoarece punctul de înmuiere al polimerului scade cu creșterea temperaturii de polimerizare, la care, formarea polimerilor de masă moleculară mică și a polimerilor ramificați este favorizată.

Grade de polimerizare mari sau anumite valori derivate din datele vîscozimetrice măresc indicele de curgere, scăzînd eficiența și producția utilajelor de prelucrare. În funcție de proprietățile de utilizare cerute, se impune deci în primul rînd stabilirea și respectarea unor temperaturi exacte de polimerizare. Reglarea temperaturii mai are însă și un al doilea aspect. Temperatura optimă de reacție trebuie atinsă în timpul cel mai scurt posibil și aceasta evident din motive de economicitate a procesului. Problema unui răspuns rapid și în același timp precis al buclei de reglare, în mod inerent este în contradicție cu sistemele de reglare liniară convențională.

Din fig. 25 rezultă cum încercările de a utiliza algoritmi proporționali și proporțional-integrali dau greș, deoarece depășirea optimului duce la o exotermicitate periculoasă a procesului care trebuie oprit imediat, producția șarjei fiind compromisă. Nici reglarea numerică convențională nu îmbunătățește sensibil stabilitatea reactorului. Din aceste motive s-a recurs la elaborarea unui model neliniar al procesului și apoi s-a dedus un model de reglare utilizînd tehnici variaționale.

O altă problemă de reglare este cea legată de determinarea duratei optime după care trebuie întreruptă reacția. În general nu se poate depăși o conversie

de 85—90%, deoarece reacțiile de transfer de lanț sînt favorizate la conversii mai mari, scăzînd cristalinitatea produsului final. Totodată creșterea conversiei este mult încetinită la conversii mari, apropiindu-se de zero în jurul conversiei de 90%. Deci și din punct de vedere economic, există un optim al conversiei, mai mic decît 90%, și anume 83%. Aprecierea terminării reac-

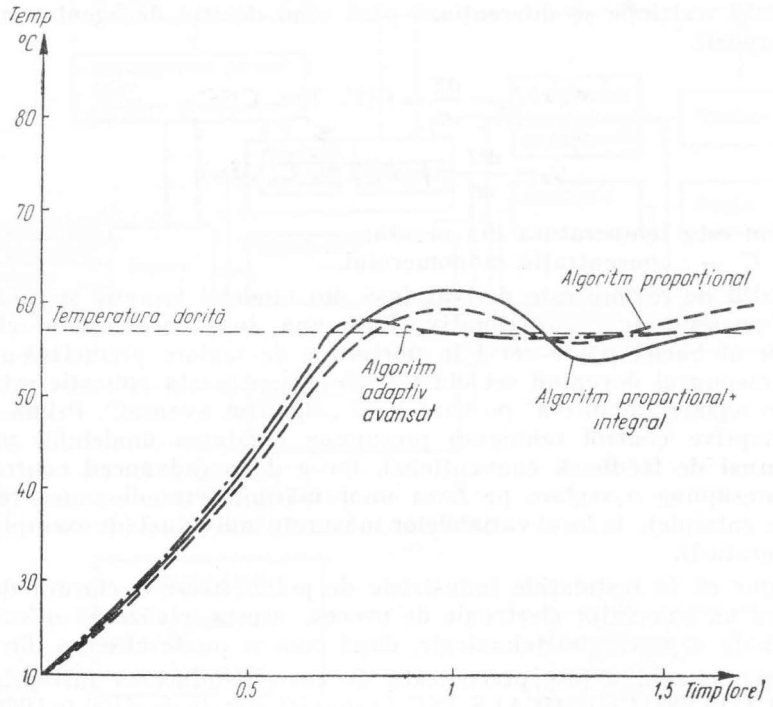


Fig. 25. Caracteristici de reglare, obținute prin diferiți algoritmi.

ției pe baze convenționale și anume, scăderea presiunii în reactor, datorită faptului că aceasta are loc la o conversie de 90%, poate reduce producția globală cu 7,25%, ducînd la pierderi materiale care se pot ridica într-o instalație modernă pînă la 2 milioane de dolari pe an. Efectuînd bilanțul termic continuu pe un calculator de proces, atingerea conversiei optime de 83% poate fi ușor stabilită și procesul poate fi oprit aici.

În principiu, există două moduri de a concepe reglarea optimală a acestui proces, definit printr-un set de condiții necesare la diferite intervale de timp. Prima metodă constă în generarea unei reglări optimale și o iterație pînă cînd sînt atinse condițiile necesare, iar a doua, din fixarea acestor condiții și îmbunătățirea iterativă a funcției-obiectiv.

Un reactor de PVC poate fi descris printr-un sistem de ecuații, format din:

— ecuația cinetică,

— bilanțul termic al reactorului,
— bilanțul termic al agentului de răcire.

Se urmărește reducerea la zero a diferenței ψ_1:

$$\psi_1 = T - T_{sp} = 0$$

dintre temperatura din reactor T și tema ei, T_{sp}.

Această restricție se diferențiază pînă cînd debitul de agent termic Mw apare explicit.

$$\psi_2 = \frac{dT}{dt} = f_1(T,\ Tm,\ C);$$

$$\psi_3 = \frac{d^2T}{dt^2} = f_2(T,\ Tm,\ C,\ Mw);$$

unde: Tm este temperatura din manta;
C — concentrația monomerului.

Modelul de reglare este derivat însă din modelul teoretic și ca atare va descrie procesul doar aproximativ. Împreună însă cu semnalul clasic de feedback al buclei poate servi la porțiunea de reglare predictivă a regulatorului răspunsul devenind cel din fig. 25 [17]. Această aplicație este tipică pentru o reglare „adaptivă" pe baza unui „algoritm avansat". Prima noțiune (ACT-adaptive control tehnique) presupune ajustarea modelului predictiv prin semnal de feedback convențional, iar a doua (advanced control algoritm), presupune o reglare pe baza unor mărimi termodinamice reale (de exemplu entalpie), în locul variabilelor măsurate individual (de exemplu debite și temperaturi).

Desigur că în instalațiile industriale de polimerizare a clorurii de vinil, dotate cu un calculator electronic de proces, acesta realizează o conducere în ansamblu a procesului tehnologic, după cum se poate observa din fig 26.

Soluția aceasta a fost preconizată de către conducerea întreprinderilor MITSUI TOATSU CHEMICALS INC. (Japonia), dotate de altfel în 1969 cu trei calculatoare universale și opt calculatoare de proces [18]. Reglarea DDC pe baza modelului teoretic al procesului de polimerizare are ca prim scop controlul temperaturii de reacție, ca și în alte aplicații. Schema sistemului de reglare și a răspunsurilor corelate ale parametrilor reglați sînt redate în fig. 26 *b*, respectiv fig. 26 *c*.

Și mai complex este modelul de reglare al unui reactor continuu cu agitare, proiectat pentru a produce sorturi diferite de polistiren.

În timpul pornirii, în cazul modificării sortimentului fără a opri reacția și în timpul opririi, deci în regimuri puternic tranzitorii, intervin în mod inerent produse neconforme. Din acest motiv a fost necesar un sistem de reglare pentru minimizarea produselor neconforme. Din punct de vedere cinetic, este necesară menținerea constantă a distribuției timpilor de staționare pentru a menține implicit constantă distribuția maselor moleculare ale polimerului, care la rîndul ei condiționează omogenitatea și proprietățile acestuia. Acest deziderat s-a realizat practic prin menținerea constantă a proporționalității debitului de alimentare cu volumul de reacție. Utilizînd drept date de

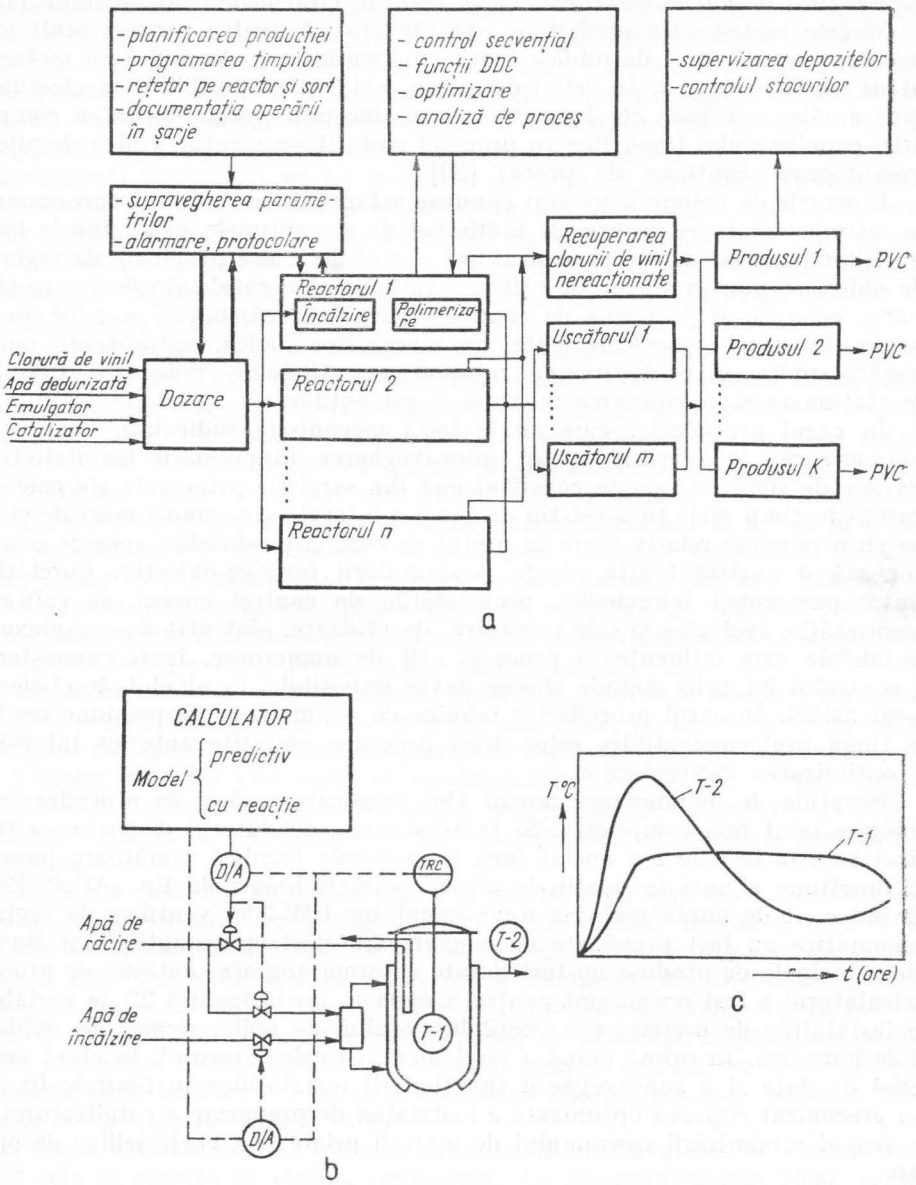


Fig. 26. Conducerea cu un calculator de proces a unei instalații de polimerizare a clorurii de vinil:

a — schema generală a conducerii proceselor; *b* — schema de principiu a reglării reactorului; *c* — variația optimă în timp a parametrilor reglați.

intrare debitul de alimentare și nivelul din reactor, calculatorul de proces reglează nu numai alimentarea, ci și debitul efluentului din reactor [19].

Modele matematice predictive s-au elaborat și pentru procese mult mai complexe, cum a fost de pildă cel de copolimerizare a stirenului cu metacrilat de metil în toluen. În astfel de cazuri, evident că posibilitatea efectuării unor analize continue condiționează de la început, predictibilitatea compoziției copolimerului final. Pentru procesul amintit s-au putut utiliza de pildă, cromatografe continue de proces [20].

Procesele de polimerizare sînt conduse astăzi într-un număr impresionant, de către calculatoare de proces. Indiferent de mecanismele care stau la baza reacțiilor parțiale, aceste procese ridică destul de multe probleme de reglare. De obicei se pun probleme de utilizare economică a catalizatorilor, care sînt foarte valoroși, și probleme de control eficient al distribuției maselor moleculare. În cazul proceselor lente, cu mecanisme ionice, optimizarea poate urmări suplimentar, încărcarea rațională a utilajelor, reducerea timpilor de staționare și recuperarea maximă a solvenților.

În cazul procedeelor care au la bază mecanisme radicalice, cum ar fi polimerizarea la presiuni înalte, supravegherea funcționării instalației în limitele de siguranță poate constitui una din sarcinile principale ale calculatorului în timp real. În acest tip de proces, intervin consumuri mari de energie cu o pondere relativ mare în prețul de cost al produselor, ceea ce condiționează o analiză foarte atentă a formulării funcției-obiectiv. Corelațiile dintre parametrii tehnologici, proprietățile de control curent de calitate, proprietățile reologice și cele mecanice, de utilizare, sînt atît de complexe și variabilele care influențează procesul atît de numeroase, încît cunoașterea și controlul lor prin metode clasice devin imposibile, la nivelul de eficiență cerut astăzi. În cazul procedeelor tehnice de polimerizare la presiune medie, pe lîngă problemele tipice celor două procedee amintite anterior, intervine și optimizarea recirculărilor.

Reacțiile de polimerizare uneori sînt implicate însă și în procedee tehnologice mult mai complicate. Și în acest caz, calculatorul de proces a furnizat soluția la care s-a apelat încă în perioada imediat următoare punerii în funcțiune a unei instalații de alcooli primari liniari de tip „Alfol" [21]. Ținînd cont de implementarea unui calculator RW-300, ventilele de reglare pneumatice au fost prevăzute cu convertoare electropneumatice, iar fluxurile principale de produse au fost dotate cu cromatografe continue de proces. Calculatorul a fost programat pentru a regla în buclă închisă 22 de variabile în instalațiile de preparare a trietilaluminiului, de polimerizare, de oxidare și de hidroliză. În prima etapă a implementării calculatorului, în afara achiziției de date și a supravegherii funcționării instalațiilor în limitele fixate, s-a preconizat reglarea optimizată a instalației de preparare a catalizatorului, în scopul minimizării consumului de materii prime și a cheltuielilor de operare.

Cîteva exemple vor ilustra în continuare, alte aplicații ale unor calculatoare de proces în cele mai diverse tehnologii organice.

Una din aplicațiile descrise cel mai complet este conducerea directă numerică a unui reactor de obținere a formaldehidei, cu un calculator de proces ARCH-1000 [22].

Pornind de la o temeinică analiză de sistem şi de la presupunerea, că atît abaterile variabilelor reglate ale procesului de la valorile optime, cît şi erorile de măsură la determinarea funcţiei-beneficiu sînt distribuite statistic normal, modelul ales al procesului a fost de tip regresional şi a fost elaborat prin prelucrarea statistică a datelor de funcţionare în regimuri stabile. Intervenind însă fenomenul de dezactivare a catalizatorului, procesul trebuie considerat nestaţionar şi implicit, coeficienţii ecuaţiilor de regresie trebuie reactualizaţi periodic, modelul devenind unul de tip autoadaptiv. Consumurile de energie avînd o pondere redusă în preţul de cost, funcţia-obiectiv, care urmăreşte maximizarea beneficiului, poate fi formulată de fapt pentru conversie, căci se doreşte obţinerea unei producţii limitate prin maximizarea conversiei, exprimată în funcţie de activitatea catalizatorului, debitul de alcool metilic, de vapori de apă şi de aer.

Procesul catalitic implică patru reacţii paralele, care duc la formarea de hidrogen, oxid de carbon şi bioxid de carbon, selectivitatea fiind determinată printre altele şi de raporturile *aer/metanol* şi *abur/metanol*. Variaţiile acelorași raporturi însă, influenţează şi reversibilitatea dezactivării catalizatorului, în funcţie de gradul efectiv de încărcare al acestuia. Procedeul de optimizare este constituit din patru paşi. În primul pas se calculează randamentul reacţiei pentru o stare dată a catalizatorului. În cel de al doilea pas se memorează în fişierele calculatorului valorile variabilelor reglate, ale parametrilor procesului şi cea a conversiei optime. În pasul următor se calculează automat regresii liniare de tipul variabilă de reglare$=f$ (randament, temperatură, metanol nereacţionat) din seturi de date foarte numeroase, culese în paşi de tipul primilor doi anteriori.

Regresiile se realizează cu mărimi statistice ponderate selectiv, asigurînd ponderi mărite valorile mai noi. La o regresie nouă, pe parcursul completării fişierului cu valori actualizate, se şterg din memorie valorile cele mai vechi.

Ultima operaţie este calculul modificărilor necesare de operat asupra variabilelor reglate, conform ultimelor ecuaţii liniare elaborate, pentru a menţine criteriul de optimizare, adică randamentul, la valoarea prestabilită maximă.

Reglarea debitelor de aer, metanol şi apă implică însă o serie de consideraţiuni suplimentare, legate de ordinea modificărilor, mărimea paşilor de modificare şi timpul de răspuns al instalaţiei. Reglarea propriu-zisă se realizează prin comanda directă numerică a ventilelor din instalaţie (DDC), abaterile dintre randamentele calculate predictiv şi cele obţinute, încadrîndu-se practic în ordinul de mărime al zecimilor de procente. Siguranţa funcţionării instalaţiei este asigurată şi în cazul căderii calculatorului de proces, deoarece prin intermediul unor convertoare impuls/presiune, poziţiile ventilelor se menţin la ultima valoare.

Printre primele procese chimice conduse de un calculator de proces, s-au aflat cele de clorură de vinil şi acrilonitril. La începutul anului 1960, aceste instalaţii din cadrul Goodrich Chemical Co. au fost dotate cu un echipament RW-300 [23]. În prima etapă s-a cuplat la calculator instalaţia de clorură de vinil, în scopul studierii posibilităţilor de conversie a semnalelor pneumatice în semnale electrice şi invers, deoarece în acea perioadă, aceasta încă nu era un fapt obişnuit. Procedeul chimic se bazează pe piroliza dicloretilenei.

Valorile numerice ale variabilelor procesului sînt memorate în fișiere pe memoria externă, în acest caz, un tambur magnetic cu o turație de 3 600 r/m. Partea esențială a sistemului de operare este o „rutină" executivă, care de fapt este o diagramă de planificare a sarcinilor calculatorului. Programele de aplicație sînt executate pe baza priorităților asignate (fig. 27).

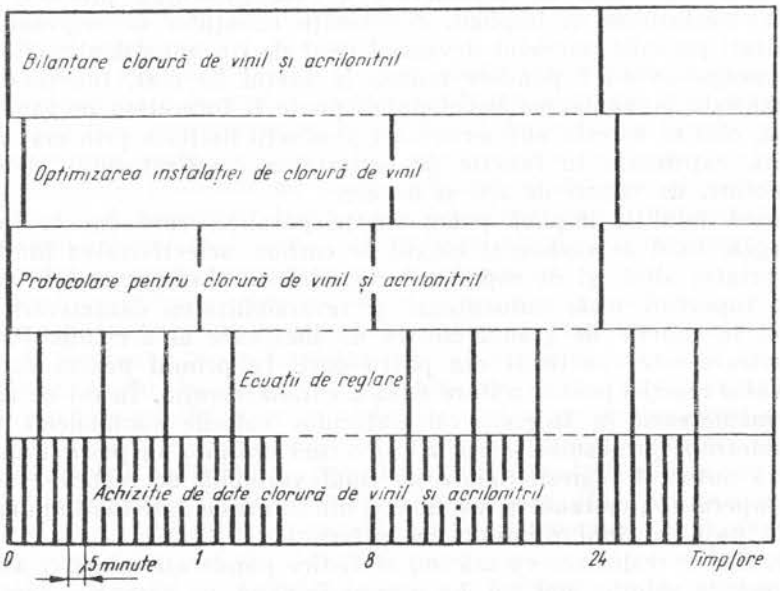


Fig. 27. Gestiunea de timp și de programe a unui calculator de proces într-o instalație de clorură de vinil și acrilontril.

La această aplicație, analizele spectrometrice de masă s-au efectuat într-un laborator al uzinei. Datele spectrometrice s-au obținut pe o bandă perforată, care a constituit purtătorul de informații pentru calculatorul de proces. Acesta rezolvă sistemul de ecuații pentru 29 de componenți în circa 3,5 minute, ceea ce nu deranjează ciclurile de scanare de 5 minute. În ceea ce privește optimizarea instalației de clorură de vinil, scopul formulat a fost acela de a stabili debitul de alimentare și conversia optimă a reactorului pentru a atinge, fără a se depăși, producția stabilită lunar. Modelul de reglare predictivă este de fapt o ecuație de regresie multiplă de tipul:

$$C = b_o + b_1 \cdot f_1(T) + b_2 \cdot f_2(F) + b_3 \cdot f_3(P) \ldots b_n \cdot f_n(N)$$

în care:

C este conversia;
T — temperatura;
F — debitul de alimentare;
P — presiunea;
N — variabile suplimentare:
$b_0 b_1$, $b_2 \ldots b_n$ — coeficienți de regresie.

Termenul liber, b_0, este reactualizat de către calculator în fiecare oră, pe baza datelor din fișierul istoric. Coeficienții de regresie sînt reevaluați periodic off-line. Pe baza găsirii valorii optime a conversiei odată la opt ore, ecuațiile de control ajustează odată la 20 de minute debitul de alimentare și temperatura din reactor. Suplimentar, se execută și calcule de ajustare pentru partea de separare. În instalația de acrilonitril problema diferă esențial, deoarece este vorba de un proces catalitic care are loc în mai multe reactoare, fiecare cu caracteristici individuale.

Procesul este puternic neliniar și are o dinamică deosebit de ridicată, de care trebuie să țină cont orice model de reglare destinat buclelor închise. Analizele de efluent au fost destul de dificile de executat chiar și în laborator. Numai la cîțiva ani după aplicația amintită, procedeul de sinteză a acrilonitritului prin amonoxidarea propilenei a constituit subiectul unei vaste colaborări dintre Du Pont și IBM, în scopul conducerii procesului cu un calculator IBM-1620 [24].

Este vorba despre una din primele aplicații ale optimizării dinamice în acest domeniu. Achiziția de date s-a realizat în intervale de 36 de secunde, iar la fiecare 5 minute s-a rulat programul de optimizare, care stabilește temele reactualizate ale regulatoarelor analogice din instalație. Rezultatul concret al conducerii prin calculator a fost o creștere a conversiei utile cu 6%, ceea ce, conform afirmațiilor utilizatorilor a fost mai mult decît suficient pentru a justifica cheltuielile suplimentare pentru calculator, aparatură de automatizare și forță umană.

Pentru a reduce cheltuielile destinate echipamentelor de analiză continuă, un spectrometru de masă a fost modificat pentru a analiza rapid șase componenți esențiali în mai puțin de 1 minut. De la rezultatele spectaculoase obținute la această aplicație, au pornit masivele implementări de calculatoare la Du Pont în anii imediat următori, ajungînd în 1971 la cel puțin 30 [11].

Conducerea cu un calculator de proces a obținerii clorurii de vinil monomer a constituit obiectul unei importante aplicații în cadrul întreprinderilor MITSUI TOATSU CHEMICALS INC. [18]. Programele de reglare au fost elaborate pentru fiecare secție a instalației, și coordonate de către un program supervizor de control optimal. În secția de clorurare directă a etilenei, se reglează raportul molar clor/etilenă și se urmărește minimizarea pierderilor de etilenă în gazul de purje. În secția de oxiclorurare se menține la o valoare optimă raportul etilenei, al oxigenului și al acidului clorhidric, precum și presiunea de reacție. De asemenea, prin reglarea alimentării coloanei de neutralizare, se urmărește menținerea concentrației bioxidului de carbon la o valoare corespunzătoare. În funcție de producția necesară de clorură de vinil monomer și de conversia maximă permisă, se reglează debitul de dicloretilenă, alimentat în cuptoarele de piroliză. Tot prin model se calculează temperatura optimă la ieșirea din reactor și se reglează în mod corespunzător debitul de gaz combustibil. Deasemeni, coloana de distilare-purificare a monomerului este condusă prin calculator. Schema înlănțuirii sarcinilor calculatorului de proces este redată în fig. 28.

Tot din prima perioadă a aplicării conducerii proceselor chimice de către calculatoare de proces, datează introducerea unui calculator RW-300 în

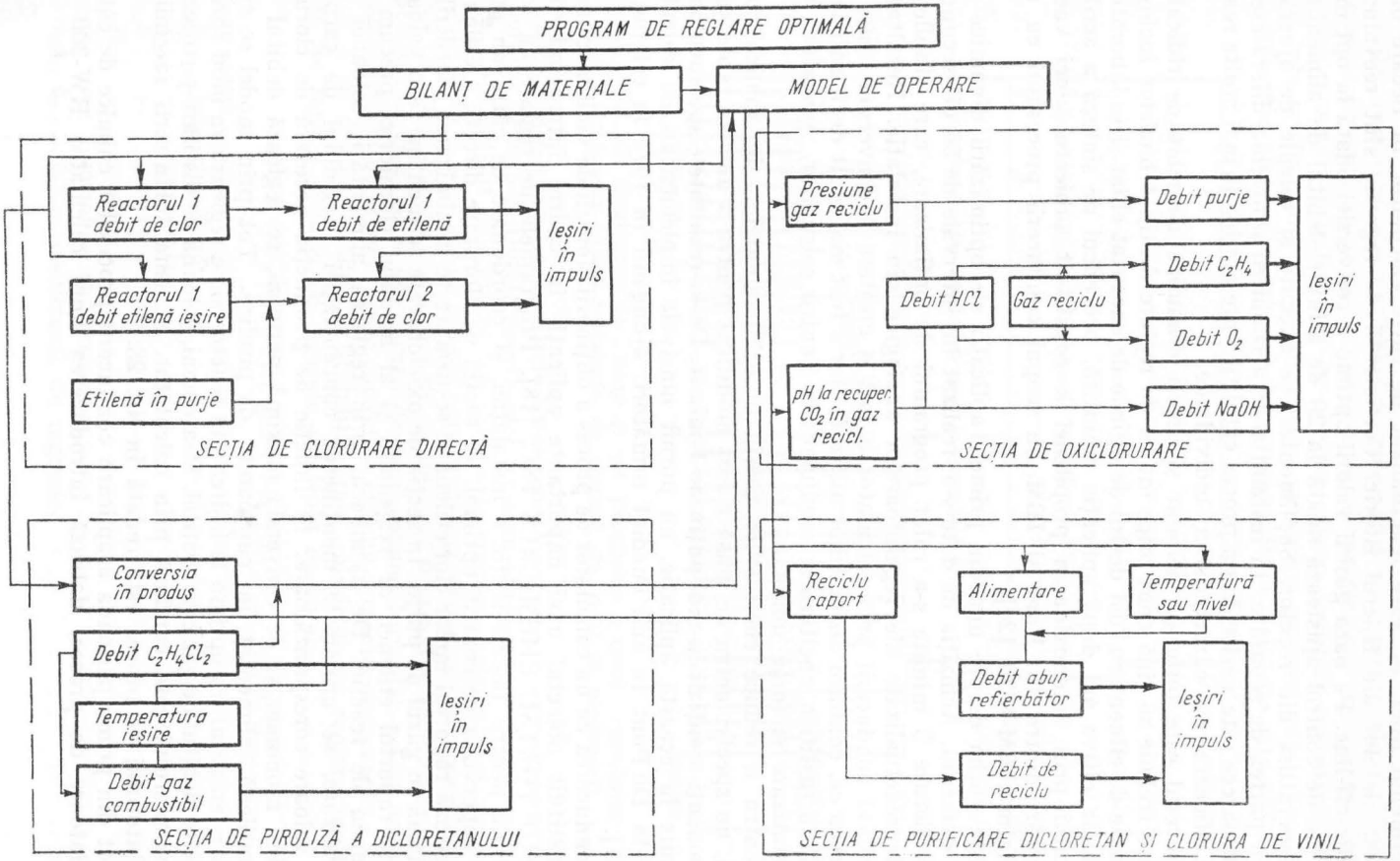


Fig. 28. Schema conducerii optimizate a procesului de sinteză a clorurii de vinil monomer.

instalația de sinteză Oxo la BASF [25]. Analiza fluxurilor s-a realizat în mod continuu cu 14 analizoare și 3 cromatografe de proces, Pentru optimizare a fost necesară achiziția curentă a 71 de parametrii, iar pentru reglare, din 23 de regulatoare existente, 15 au primit temele prin impulsuri direct de la calculator. Regimul optim al instalației nu a putut fi determinat și cu atît mai puțin menținut, manual sau pe baza informațiilor vizuale. Variabilele de intrare influențează compoziția gazelor de reacție în moduri foarte diferite, iar cele patru produse-marfă, avînd fiecare un anumit preț și o cerere prestabilită, determină optimul economic al regimului tehnologic. S-a recunoscut din acest motiv necesitatea conducerii instalației cu un calculator de proces destinat optimizării condițiilor de funcționare și reglării predictive a parametrilor.

Ținînd cont de tipul procesului, încă de la început s-a recunoscut că singurul model cu șanse de concordanță cu realitatea va fi unul statistic și nu unul analitic. Efectele celor 8 variabile independente ale procesului, v_i (variabile reglate și variabile perturbatoare) asupra celor dependente, Y, urmau să fie valorificate prin corelarea lor. Utilizînd însă diferențe raționale dintre două valori experimentale pentru fiecare variabilă, acoperînd totodată și întregul domeniu curent de variație al lor, ar fi rezultat cîte trei valori pentru fiecare variabilă și deci $3^8 = 6\,561$ experimente de tip factorial. Numărul fiind mult prea mare, cu ajutorul unui program de generare a numerelor aleatoare, s-au ales 100 de seturi din totalul menționat, renunțînd în final la unele combinații nerealizabile practic. Datele experimentale au fost verificate prin bilanțare, înaintea prelucrării lor statistice. În ceea ce privește forma de corelare, s-a optat pentru primii termeni ai unei serii Taylor:

$$Y = a_0 + a_1(v_1 - \bar{v}_1) + a_2(v_2 - \bar{v}_2) + a_{11}(v_1 - \bar{v}_1)^2 + a_{12}(v_1 - \bar{v}_1)(v_2 - \bar{v}_2)$$

Pe un calculator IBM 7090, regresiile au fost elaborate printr-o tehnică în pași, menținînd doar acele variabile în regresie, ale căror corelație cu variabila dependentă a fost semnificativă. Strategia de optimizare a urmărit maximizarea beneficiului, G, dat de ecuația:

$$G \sum_{i=1}^{m} U_{F_i} \cdot F_i - \sum_{j=1}^{n} U_{R_j} \cdot R_j - E - K$$

unde:

F_i este produsul finit i;
R_j — materie primă sau auxiliară;
U — prețuri unitare;
E — cheltuieli de energie;
K — costuri fixe.

Tehnica utilizată pentru aflarea optimului a fost una de gradient, ținînd cont de capacitatea de memorie și viteza de calcul al calculatorului RW 300. Înainte de implementarea on-line, modelul a fost supus simulării și a dat rezultatele scontate. După trecerea aplicației pe regim on-line cu închiderea buclelor, au fost rulate continuu cinci programe principale la intervalele următoare:

— scanarea aparaturii de măsură: 5 minute;
— scanarea cromatografelor de proces: 20 minute;

— calcule de optimizare: 20 minute;
— stabilirea temelor regulatoarelor: 5 minute;
— editarea protocoalelor: 1; 12 și 24 ore.

În urma acestei aplicații s-a ajuns la importante concluzii referitoare la economicitatea utilizării calculatorului de proces. S-au analizat rezultatele a trei cicluri de cîte 8 experimente: (1) la începutul analizei de sistem, (2) cu reglarea convențională, ținînd cont de rezultatele analizei de proces și (3) după închiderea buclelor de reglare prin calculator. Ele sînt reprezentate în figura 29.

Concluziile au decis integral în favoarea extinderii aplicațiilor calculatoarelor de proces în instalațiile chimice ale întreprinderii.

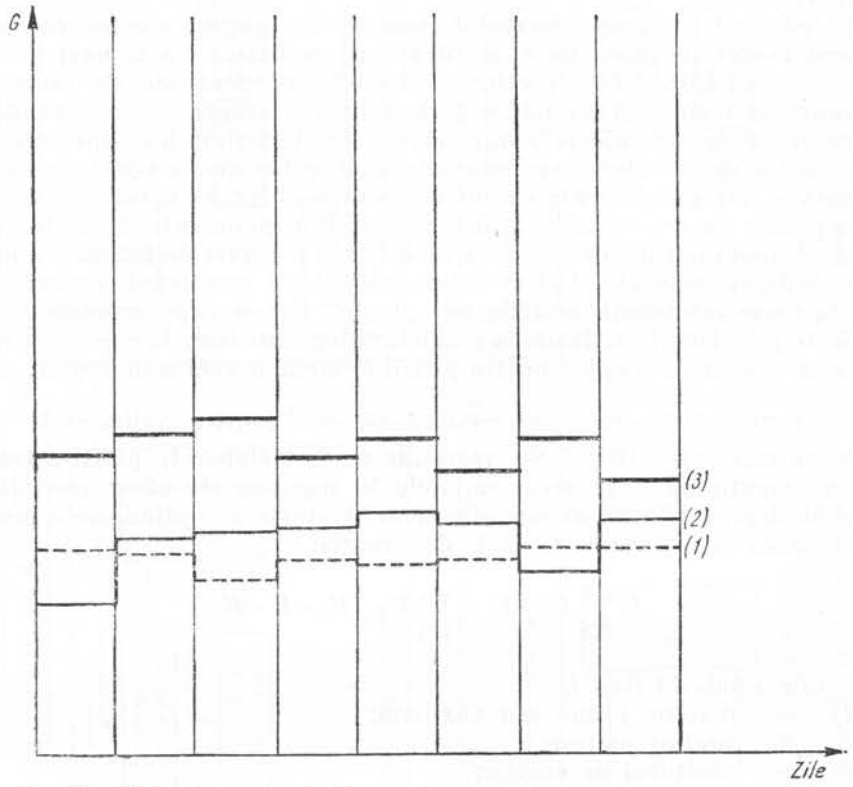


Fig. 29. Eficiența unui calculator de proces într-o instalație de sinteză Oxo.

Astfel de studii au fost făcute între anii 1960—1965 de către un număr foarte mare de întreprinderi chimice. Printre acestea s-au aflat și cele din grupul Celanese, care au achiziționat un număr mare de calculatoare de proces pentru reglarea unor procese de oxidare a hidrocarburilor, cît și pentru prelucrarea datelor cromatografelor de proces. Aplicația a cuprins printre altele două instalații de acetaldehidă (procedeul Walker), dotate cu un cal-

culator Honeywell-290 respectiv BR-300 în anul 1962, respectiv 1961 [11]. Calculatoare conduc în regim optimizat instalațiile de separare, minimizînd consumul de abur și refluxul coloanelor de distilare. În scopul creșterii randamentelor energetice și al menținerii regimului de funcționare în limitele de siguranță, compresoarele de hidrogen, destinate secției de reducere a aldehidelor la alcooli, sînt supervizate tot de calculator, parametrii fiind modificați dinamic, în funcție de debitul necesar de hidrogen [26].

În cazul proceselor de oxidare necatalitică a hidrocarburilor, calculatorul reglează debitele de oxigen și de hidrocarburi, precum și recirculările, calculînd predictiv echilibrele optime pentru formarea produșilor utili cu randament maxim. În 1967 și 1969 s-au dotat și două instalații de oxid de etilenă cu cîte un calculator IBM-1800, primul reglînd instalația în regim direct numeric [27].

O aplicație mai recentă, din 1971, este cea de la Witten (RFG), (Dynamit Nobel GmbH) [28], într-o instalație de obținere a dimetiltereftalatului după un procedeu Katzschmann modificat. De la început s-a optat pentru o reglare în regim DDC și analizînd specificul procesului și al buclelor de reglare convențională, s-a ales un calculator ARGUS-500. S-a considerat că nu este necesară dublarea calculatorului, deoarece în caz de cădere al acestuia, trecerea pe reglare analogică este suficient de satisfăcătoare. Ceea ce este tipic la această aplicație, este faptul că sistemul de conducere directă numerică a fost proiectat de un institut specializat și nu de beneficiarii calculatorului.

În tabelul 12 se menționează cele mai tipice procese chimice conduse de calculatoare de proces, locul aplicației și tipul calculatoarelor utilizate.

BIBLIOGRAFIE

1. Grohé, F. Referat la „*IBM Customer Executive Seminar Data Processing in the Chemica Industry*", Poiana Brașov, 12—14 iunie, 1973
2. Winkler, O. În: Chem. Ing. Techn., vol. **42**, nr. 3 (1970), p. 135
3. Kaltenecker, H. În: Regelungstechnische Praxis, vol. **11**, nr. 1 (1969), p. 13
4. Winkler, O. *The Use of Electronic Computers for the Control of Chem.* Processes, First European Symposium of Dechema, 5—6 march, 1968, p. 76
5. Vater, O. În: Kautschuk, Gummi, Kunststoffe, vol. **25**, nr. 8, (1972), p. 365
6. Glück, A. *Utilizarea calculatoarelor electronice în industria chimică și petrolieră*, Buc., CDICP—1970, trad. din Regelungstechnische Praxis, vol. **11**, nr. 2 (1969), p. 56
7. Wismer, D. A., Brand, W. În: Proc. Joint Autom. Contr. Conf., 1964, p. 147
8. Roquemore, K. G., Eddey, E. E. În: ISA Proc. Ann. Instr. Autom. Conf., paper 22.2.62, 1962
9. * * * Chem. Eng. News. vol. **40**, 22 oct. (1962), p. 66
10. Eddey, E. E. În: ISA Proc. Ann. Instr—Autom. Conf., Paper 22.2.62, 1962
11. Farrar, G. L. În: Oil Gas J., 7 dec. 1970, p. 83
12. Garibian, S. K., Koenniger, E. C. În: Chem. Eng. Progr., vol. **68**, martie 1972, p. 73
13. Amrehn, H. În: Regelungstechnische Praxis, vol. **11**, nr. 1 (1969), p. 19
14. * * * Rev. Gén. Caoutchouc et Plastiques, vol. **51**, nr. 142, (1974), p. 65
15. Glück, A. *Utilizarea calculatoarelor electronice în industria chimică și petrolieră* Buc., CDICP—1970, trad. din „Regelungstechnische Praxis", vol. **11**, nr. 2 (1969), p. 66
16. Keyes, M. A., Kennedy, J. P. Lucrare prezentată la *First Conference on Non-Linear and Adaptive Control*, Purdue University, April 29, 1974 (copie după manuscris

Tabelul 12

Aplicații ale calculatoarelor de proces în instalații de sinteze organice

Procesul chimic	Țara	Tipul calculatorului	Referințe bibliografice
Metanol	S.U.A.	GE-PAC 4020 IBM 1800 IBM 1710	[11]
	Anglia	BR-330	[11]
	R.F.G.	Dietz-Mincal 523	[1]
	Norvegia	CAE-510	[11]
Oxid de etilenă	S.U.A.	IBM-1800	[11]
	R.F.G.	BR-330	[11]
	R.F.G.	Dietz, Mincal 3	[1]
	Anglia	CON/PAC-4040	[11]
Fenol	S.U.A.	H-290	[11]
Acetonă	Anglia	ARCH-9000	[11]
Acrilonitril	S.U.A.	IBM-1800	[11]
	S.U.A.	RW-300	[22]
	S.U.A.	IBM-1620	[23]
Alchilați liniari biodegradabili	S.U.A.	EAI PACE	[11]
	R.F.G.	—	
Acid acetic	S.U.A.	IBM-1800	[11]
	Anglia	ARCH-9000	
Formaldehidă	Anglia	Kent K70	[11]
	R.F.G.	Arch 1000	[21]
Ierbicide organice	Anglia	Argus 100	[11]
Hidrocarburi fluorurate	Anglia	BR-330	[11]
Clorură de vinil	Italia	IBM-1800	[11]
	Japonia	BR-330	[33]
Anhidridă ftalică	Japonia	IBM-1710	[11]

Tabelul 12 (continuare)

Procesul chimic	Țara	Tipul calculatorului	Referințe bibliografice
Acetaldehidă	S.U.A. R.F.G.	BR-300 Siemens 303 P	[11] [2]
Sinteză oxo	R.F.G. R.F.G.	Mincal 4E RW 300	[2] [24]
Acrilat de butil	R.F.G.	PDP 11/40	[1]
Acetat de vinil	U.R.S.S.	—	[29]
Naftalină	—	—	[30]
Stiren	—	—	[31]
Butadienă	Anglia —	Argus 500 —	[11] [32]
Cauciuc sintetic	S.U.A. R.F.G. R.F.G. Anglia U.R.S.S.	GE-PAC 4020 BR-340 IBM-1800 Foxboro M/97400A Foxboro PCP-8 Argus 500 2 Argus 300 Elliott 803	[11]
Policlorură de vinil	S.U.A. Franța R.F.G. R.F.G. R.F.G.	Foxboro-88 Kent K-70 PCP-88 CAE-90 Foxboro-403 Foxboro M/97400A	[11]
Polietilenă	Franța	Foxboro-PCP-88	[11]
Fire și fibre sintetice	Japonia Anglia S.U.A. R.F.G.	Raython 250 Argus-500 IBM-1800, CDC-1700 Siemens-303	[11]
Rășini sintetice	S.U.A.	GE-PAC 4040, 4050	[11]

17. Kennedy, J. P. copie după manuscris nepublicat
18. * * * *Development of Computer Process Control in Mitsui Toatsu Chemicals Inc.* În: Tehnical Information on Computer Control System, 1970
19. Nauman, E. B., Carter, K. În: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., vol. **13**, nr. 3 (1974), p. 275
20. Freeguard, G. F., Pulford, C. I. În: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., vol. **11**, nr. 1 (1972), p. 78
21. Bozemann, H. C. În: Oil Gas J., 16 iulie, 1962, p. 89
22. Schöne, A., Wambach, R. În: Chem. Ing. Techn., vol. **42**, nr. 1 (1970), p. 25
23. Madigan, J. M. În: Chem. Eng. Progr., vol. **56**, nr. 5, mai (1960), p. 63
24. * * * Chem. Eng. News, 18 febr. 1963, p. 60
25. Harders, H., Heller, G., Laurer, P. R. În: Dechema Monographie, vol. **50**, 1964, p. 19
26. Schlather, W. G. În: Oil Gas J., 16 iulie, 1962, p. 108
27. Farrar, G. L. În: Oil Gas J., 8 dec. 1969, p. 109
28. Butler, P. A. În: Chem. Proc. Eng., vol. **52**, nr. 10 (1971), p. 68
29. Grigoriu, I. *Utilizarea calculatoarelor electronice în industria chimică* (lucrare de sinteză), CDICP, Buc., 1970, p. 44
30. Farrar, G. L. În: Oil Gas J., 22 oct. 1962, p. 83
31. Morello, V. S. În: Oil Gas J., 24 febr. 1964, p. 90
32. Gould, L. A. În: M.I.T. Electron. Syst. Lab. Fin. Rep., 7793-R-8 Cambridge, Mass., 1960
33. Niculescu-Mizil, E. *Efecte economice ale folosirii calculatoarelor electronice în conducerea proceselor tehnologice în industria chimică*, CDICP—București, 1970, p. 113

3.4. Aplicații ale calculatoarelor electronice în tehnologia chimică anorganică și alte ramuri industriale cu aspect chimic

Industria chimică anorganică modernă de azi se caracterizează în primul rînd printr-o producție de foarte mare tonaj. Desigur că instalațiile cu capacități foarte mari ridică probleme speciale de construcție, întreținere și exploatare care determină în măsură hotărîtoare eficiența lor. Ca și în industria petrochimică și în sintezele organice, se impune a valorificare superioară a materiilor prime, atunci cînd ele constituie resurse limitate ale subsolului.

Spre deosebire însă de procesele petrochimice și de sintezele organice, procesele fizico-chimice sînt mai puțin numeroase, în schimb cele chimice prevalează. Procesele catalitice fiind mai rare în tehnologia anorganică și materiile prime în general mai ieftine decît produsele petroliere, mult timp nu s-a acordat o atenție deosebită descoperirii și utilizării resurselor interne de capacitate ale instalațiilor anorganice. Însă odată cu capacitățile foarte mari de producție și odată cu elaborarea unor tehnologii în condiții severe de temperatură și presiune, eficiența instalațiilor a devenit o problemă de actualitate. Mai mult decît atît, ca în orice domeniu de activitate, unde eficiența depinde de variații suficient de frecvente ale unui număr mare de variabile, optimizarea condițiilor de funcționare în timp real și, implicit, utilizarea unor calculatoare de proces a devenit singura cale de a exploata aceste instalații la nivel optim. Aceste aspecte au fost ridicate în primul rînd pentru uzinele de amoniac, uree, îngrășăminte chimice, acizi minerali, clor și produse clorosodice și instalațiile de separare a aerului.

Pe măsură ce produsele chimice sînt implicate însă și în tehnologii care nu aparțin de ramura chimică, calculatoarele electronice de proces au pătruns și în ramurile respective. În mod frecvent se conduc astăzi, cu ajutorul calculatoarelor electronice, procesele siderurgice și cele din industria metalelor neferoase, din industria materialelor de construcții și din cea a hîrtiei. Procesele chimice organice sînt implicate în tehnologiile de vopsire a materialelor textile, precum și în procesele de prelucrare a maselor plastice. De o importanță specială sînt astăzi aplicațiile în care calculatoarele electronice în timp real sînt utilizate la controlul poluării atmosferice și al apelor.

Acest capitol își propune o sumară trecere în revistă a aspectelor utilizării calculatoarelor pentru reglarea și supravegherea acestor procese chimice din cele mai variate ramuri industriale. Se exemplifică modul de abordare al acestor aplicații cu unele din cele mai semnificative realizări la nivel mondial.

3.4.1. Tehnologie chimică anorganică

Unul din motivele principale, care a impus utilizarea calculatoarelor electronice în instalațiile de amoniac, a fost realizarea unor capacități de producție extrem de mari, care a necesitat rezolvarea unor probleme tehnice și economice deosebit de complexe. La capacități de peste 1 000 tone/zi, de exemplu, cum este cea de la Montoir (Franța), s-a considerat că este mai avantajos de a se produce cantități constante de amoniac la un cost minim, decît de a se maximiza producția de amoniac [1]. Este un caz caracteristic care demonstrează că nu întotdeauna producția maximă înseamnă funcționare optimă și beneficiu maxim, iar funcția-obiectiv a optimizării trebuie aleasă cu discernămînt de la caz la caz.

La Montoir s-a utilizat un calculator de proces PDP-8/1 la care, în afara semnalelor analogice obișnuite, este conectat un cromatograf de proces pentru analiza gazelor de alimentare și un analizor de gaze în IR pentru determinarea oxidului de carbon, al bioxidului de carbon și al metanului. Utilizat la început în regim *ghid-operator*, s-a preconizat ca sistemul să fie destinat reglării digitale directe. Pe lîngă îmbunătățirile aduse regimului de funcționare a instalației datorită unei mai bune cunoașteri a interdependenței parametrilor și a evoluției lor în timp și a supravegherii continue a funcționării ei în limitele de siguranță, beneficii de importanță considerabilă s-au obținut prin reducerea prețului de cost al amoniacului.

Prima referință privind reglarea în buclă închisă prin calculator a unei instalații de amoniac datează din anul 1960 și descrie aplicația de la Luling, cu un calculator BR-340 [2]. Aria de reglare include compresorul, a cărei capacitate este condiționată de temperatura ambiantă și calitatea apei de răcire, care, la rîndul lor, determină consumul de apă și de energie electrică. Un parametru deosebit de important, reglat prin calculator, este debitul gazului recirculat în sistem, care din punctul de vedere al consumului suplimentar de energie de comprimare, trebuie redus la minim, pentru a minimiza purjele necesare menținerii unui nivel minim al inerților. Compoziția ali-

mentării, scăderea eficienței schimbului de căldură și dezactivarea catalizatorului sînt urmărite continuu de către calculator, iar efectele perturbațiilor sînt compensate prin reglarea corelată a debitelor de alimentare, în scopul menținerii unui raport hidrogen/azot optim.

Funcția-obiectiv urmărită în acest caz, a fost maximizarea debitului prin reactor la presiunea maximă posibilă și pentru condițiile date ale stării procesului. În instalația amintită s-a implementat și un sistem de programe prioritare de prelucrare a întreruperilor de proces, apelate de către acestea în situații de avarie, în urma cărora calculatorul acționează rapid și eficient asupra unor elemente de execuție din instalație, pentru a compensa efectele avariei sau ale dereglărilor.

Regimurile proceselor de sinteză a amoniacului sînt deosebit de dinamice, nestaționaritatea lor făcînd oportună chiar și reglarea numerică directă (DDC). Prima relatare certă despre o astfel de aplicație datează din anul 1965 în Anglia [3], însă astăzi numărul sistemelor DDC este mult mai mare [4, 5, 6].

De pildă, în anul 1968 s-a descris o aplicație DDC începută în 1965 la Milano, cu implementarea unui calculator ARCH-1000 [7]. Materiile prime utilizate în complexul chimic au fost benzina, aburul și aerul. Sarcina calculatorului de proces este reglarea parametrilor de reacție în scopul menținerii condițiilor optime de exploatare, în situația unor variații perturbatoare accentuate (temperatura ambiantă, compoziția benzinei sau capacitatea calorică a gazelor combustibile), care pot fi însă și de natură economică, determinînd funcția-obiectiv. În total se reglează patru bucle în secția de obținere a gazului de sinteză și opt în cea de sinteză a amoniacului. Modelul matematic este de tip hibrid, expresiile analitice, de tip Temkin-Pîjev modificate de Nielsen-Kjaer, conținînd coeficienți empirici, care țin cont de abaterile de la echilibrul termodinamic, de dinamica coeficienților de transfer termic, precum și de factorul de activitate al catalizatorului. Acești coeficienți sînt reactualizați periodic, în funcție de răspunsurile în timp real ale instalației, modelul fiind deci de tip autoadaptiv. Problema complexă de optimizare are în final 12 grade de libertate.

Nu în toate aplicațiile însă, modelele dinamice de optimizare au fost considerate preferabile celor statice. Un punct de vedere contrar a fost expus în anul 1970 [8]. S-a subliniat că modelul trebuie în orice caz ales în funcție de tehnica de optimizare preconizată. S-a considerat că modelele experimentale de tip statistic prezintă unele dezavantaje, optîndu-se pentru un model analitic utilizat apoi într-o optimizare statică. Modelul instalației conține în final șase variabile independente. Restricțiile procesului sînt definite de limitele raportului hidrogen/azot, ale temperaturii gazelor și ale producției. Funcția-obiectiv a urmărit minimizarea prețului de cost. Temele regulatoarelor din instalație sînt modificate la intervale stabilite de tehnologi, în mod corelat, pentru a aduce regimul dintr-o stare staționară oarecare, într-una optimizată prin program.

Analiza sistemului a dus la concluzia că optimizarea statică este preferabilă celei dinamice, deoarece constantele principale de timp ale instalației nu sînt de același ordin de mărime cu perioada medie de modificare a variabilelor perturbatoare care acționează asupra procesului, ceea ce înseamnă,

că sistemul are timp suficient de a trece în regim staţionar, regimurile tranzitorii fiind rare.

La al III-lea *Congres internaţional de inginerie chimică, construcţii de utilaje şi automatizare* (CHISA) de la Marianske Lazne (R. S. Cehoslovacă) din 1968, s-a menţionat o aplicaţie cu un calculator de proces destinat conducerii unei uzine de amoniac cu 5 linii [9]. Modelul uzinei este de tip modular, compunîndu-se din modele staţionare ale operaţiilor unitare (conversie, spălare, compresie, sinteză), avînd parametrii determinaţi din comportarea reală a proceselor.

Optimizarea s-a făcut atît pentru operaţiile individuale, cît şi pentru instalaţia globală. La această aplicaţie, criteriile de optimizare au avut un caracter exclusiv tehnologic, cum ar fi randamentul maxim sau lucrul mecanic maxim al compresoarelor. Deşi sistemul de conducere numerică a fost conceput în trei nivele ierarhice, din cauza imperfecţiunii modelelor şi a nestaţionarităţii procesului, rezultatele nu au putut fi considerate pe deplin satisfăcătoare.

Aplicaţiile DDC au fost extinse în jurul anului 1970. Astfel, un calculator de proces Siemens-303 P a fost introdus pentru reglarea a 22 de bucle, conduse pînă atunci analogic la o uzină de amoniac din Ludwigshafen (RFG) [10]. Pentru blocurile DDC şi sistemul de operare, calculatorul necesită 7,6 K în memoria centrală. Într-o instalaţie similară a aceleiaşi uzine, s-a implementat mai tîrziu un calculator Dietz Mincal 523 de 8 K destinat supravegherii funcţionării instalaţiei [11].

Instalaţiile de amoniac neavînd un număr prea mare de bucle de reglare, calculatoarele pot fi utilizate în multe cazuri şi pentru executarea altor sarcini din cadrul intreprinderii. La Mazingarbe (Franţa), un calculator C 90-10 (model de proces C-51) de producţie franceză, conduce o instalaţie nouă de amoniac, însă în acelaşi timp îndeplineşte şi funcţii de dispecerat pentru o instalaţie similară mai veche şi pentru întreaga distribuţie a gazelor din cadrul combinatului [12]. Sînt supravegheate instalaţiile de apă grea, de lichefiere a gazelor de cocsare şi a aerului, de separare a aerului şi de conversie. 384 de parametrii sînt conectaţi la calculator în regim de întreruperi de proces. Cele patru cromatografe continue determină în total 100 de componenţi. Achiziţia periodică de date cuprinde 600 de semnale analogice şi 200 numerice. În prima etapă a implementării calculatorului, cu o unitate centrală de 32 K, s-au utilizat 80 de programe de aplicaţie.

Programele de reglare bazate pe modele de calcul predictiv al temelor variabilelor, necesită nu numai o bună cunoaştere a cineticii procesului, ci şi o experienţă destul de vastă a tehnicilor de identificare dinamică, de simulare a algoritmilor de reglare şi a funcţiilor de transfer, mai ales atunci cînd se urmăreşte reglarea directă numerică. Din acest motiv, în unele cazuri pare mai avantajoasă achiziţionarea unor pachete-program standardizate pentru tipul respectiv de aplicaţie, odată cu calculatorul de proces. Astfel s-a procedat la implementarea unui calculator de proces GEPAC într-un combinat chimic de la Pancevo (Iugoslavia), [13]. El este destinat conducerii şi optimizării on-line nu numai a instalaţiei de amoniac, ci şi a celor de uree, de acid azotic şi de azotat de amoniu. Modelele de reglare ale instalaţiei de amoniac se

bazează strict pe cinetica de reacție și pe ecuațiile de echilibru termodinamic, fiind programate de furnizorul calculatorului, sub forma pachetelor standard.

O aplicație similară este în curs de realizare și în Bulgaria [14].

Într-o anchetă din anul 1970 [3] s-au menționat foarte numeroase instalații de amoniac, conduse de calculatoare electronice de cele mai diverse tipuri. Aplicații de acest gen s-au pus la punct de Billingham — Anglia (Elliott 803), Winnington — Anglia (Argus 200), Veneția — Italia (IBM-1800), Heroya — Norvegia (CAE 510), Milano — Italia (Arch-1000), Sakai — Japonia (IBM-1800), Lisișansk — URSS (Arch-800) și în alte întreprinderi.

În anul 1968 au existat două calculatoare electronice de proces IBM-1800 (de 32 K, respectiv 24 K) în două uzine de amoniac și uree, aparținînd de MITSUI TOATSU CHEMICALS INC. (Japonia). Conducătorii acestei aplicații au acordat de la început o mare atenție nu numai punerii în funcțiune a echipamentelor, ci și armonizării programelor cu acestea și cu necesitățile tehnologilor, organizînd toate etapele de implementare după un plan logic determinat în prealabil, a cărei respectare a redus mult perioada atingerii sarcinilor propuse. Sistemul de supervizare al procesului are pe lîngă funcțiile tipice de datalogare, și sarcini specifice legate de supravegherea funcționării celor mai importante schimbătoare de căldură, a convertoarelor (activitatea catalizatorilor) și a sistemelor compresor-turbină (eficiență energetică). Sistemul de reglare al procesului este legat de un program de maximizare a producției, care, atunci cînd este activat, apelează un sistem de programe elaborate de utilizatori, APOCS (Ammonia Process Optimization and Control System), care constă din trei secțiuni (fig. 30): modelele de reglare, monitorul de ajustări și optimizatorul.

Este interesantă concepția utilizării unor anumite programe care au drept scop adaptarea parametrilor unor modele anterioare, stării reale a procesului, prin simularea acestuia („analize de proces"). Un alt subsistem de programe („de calcul predictiv") generează noile valori-temă ale regulatoarelor, acționate prin impulsuri comandate de subsistemul monitorului de ajustări. Optimizatorul utilizat la această aplicație a fost COP al firmei IBM (Control Optimization Program), în principiu o programare liniară secvențională, aplicabilă la soluționarea problemelor de optimizare neliniară.

În U.R.S.S., un calculator de proces conduce în regim optimizat o instalație de sinteză a ureei [16]. Aplicația se caracterizează în primul rînd, prin utilizarea unui model statistic regresional al procesului. Conversia bioxidului de carbon în uree, Y, este corelată printr-o regresie multiplă neliniară, cu raportul molar amoniac/bioxid de carbon, X_1, raportul molar apă/bioxid de carbon, X_2 temperatura din reactor, X_3, și presiunea din reactor, X_4:

$$Y = aX_1 + bX_1^2 + lcX_2 + dX_1X_2 + eX_3 + fX_1X_3 + gX_3^3 + hX_4 + i.$$

Aplicarea unui astfel de model a fost perfect posibilă, deoarece domeniul curent de operare al reacției nu a diferit de acela, în care s-au executat testele pentru elaborarea analizei de corelație. Conversia este exprimată în funcție de temperatura amestecului de reacție în stare topită, după laminarea adiabatică, pe baza formulelor de repartiție a componenților în sistemul multifazic $NH_3 - CO_2 - H_2O - CO(NH_2)_2$, și pe baza efectelor termice de evaporare și

dilatare a amoniacului separat prin detentă, tot printr-o regresie multiplă. Împreună cu alte cîteva relații cantitative, aceste ecuații sînt înglobate în funcțiile de costuri pe categorii și pe utilaje, care se includ în modelul de optimizare al întregii instalații. Criteriul de optim este minimizarea prețului de cost, iar metoda de optimizare utilizată derivă din *algoritmul simplex*.

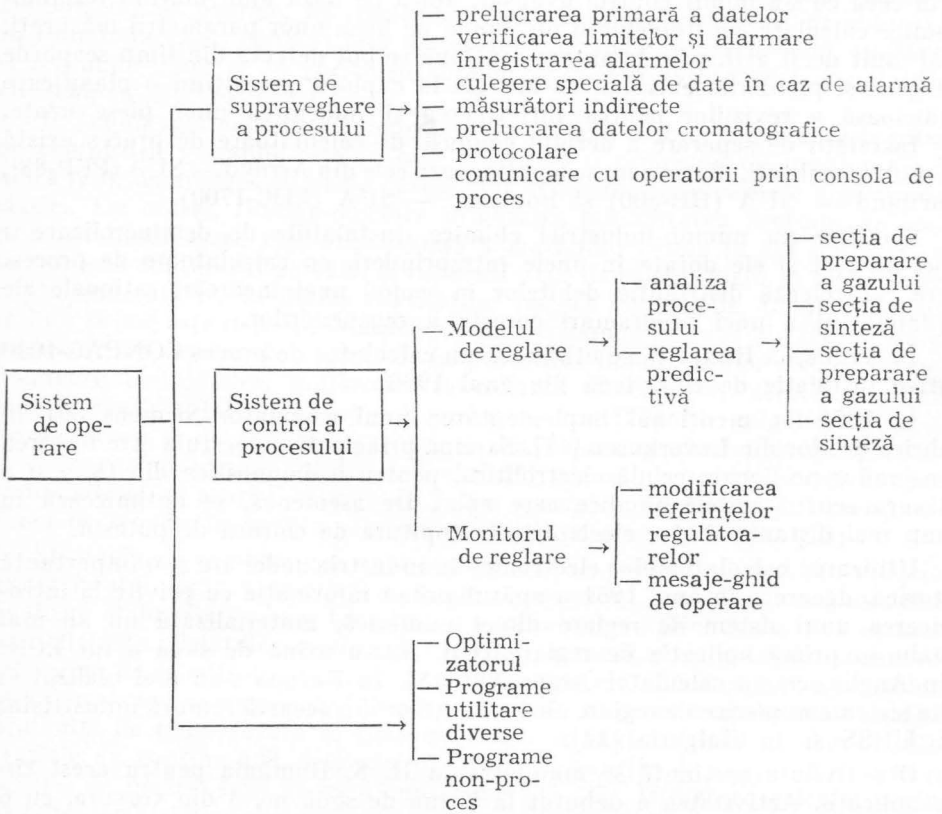


Fig. 30. Schema de principiu a sistemului de conducere optimizată APOCS.

Ca tehnică de reglare, s-a optat pentru un control în regim supervizor prin modificarea temelor regulatoarelor analogice, direct prin semnalele de tip impuls din calculator.

Instalațiile din industria îngrășămintelor chimice sînt dotate și cu o serie de utilaje dinamice deosebit de pretențioase. Astfel, compresoarele de oxigen, de hidrogen și de azot, sau cel de aer din instalațiile de lichefiere sînt utilaje de mare capacitate, cu consumuri mari de energie și de o importanță deosebită pentru funcționarea tuturor secțiilor de sinteză. În toate aceste instalații, calculatoarele în timp real pot îndeplini în primul rînd, sarcini legate de opti-

mizarea condițiilor de funcționare, iar în al doilea rînd, sarcini legate de supravegherea continuă a tuturor parametrilor dinamici și avertizarea eficientă și rapidă în cazuri de avarie.

În primul caz, prin programarea în mod corespunzător, calculatorul de proces poate minimiza consumul de energie al compresoarelor, reglînd în permanență debitul de gaz în funcție de necesitățile reale ale consumatorilor, prin ceea ce s-a numit control avansat, adică pe baza unor mărimi termodinamice calculate ale fluidelor și nu numai pe baza unor parametrii măsurați. Mai mult decît atît, prin bilanțare continuă se pot detecta din timp scăpările de gaze și pierderile excesive de energie la cuplaje, permițînd o planificare judicioasă a reviziilor pentru întreținerea și înlocuirea unor piese uzate.

Instalații de separare a aerului conduse de calculatoare de proces există în multe localități, dintre care se menționează cele din Arroyo — SUA (PCP-88), Portland — SUA (BR-300) și Fontana — SUA (CDC-1700).

Specifice nu numai industriei chimice, instalațiile de demineralizare a apei au fost și ele dotate în unele întreprinderi, cu calculatoare de proces, care controlează distribuția debitelor în scopul unei încărcări raționale ale utilajelor și a unei programări corecte a regenerărilor.

În Anglia, la Runcorn, se utilizează un calculator de proces CONPAC-4040 într-o instalație de clor, încă din anul 1966.

În 1971 s-a menționat implementarea unui calculator Siemens 304 în fabrica de clor din Leverkusen [17]. Sarcina principală a acestuia este testarea tensiunilor pe fiecare celulă electrolitică, pentru a diagnostica din timp și a măsura scurtcircuitele anodice care apar. De asemenea, se optimizează în timp real distanța dintre electrozii din topitura de clorură de potasiu.

Utilizarea calculatoarelor electronice în industria sodei are și o importanță istorică, deoarece în anul 1961 a apărut prima informație cu privire la introducerea unui sistem de reglare direct numerică, materializată un an mai tîrziu în prima aplicație de reglare DDC într-o uzină de sodă a lui I.C.I. din Anglia, cu un calculator Argus 200 [18]. În Europa s-au mai realizat și alte sisteme numerice de reglare ale instalațiilor din această ramură industrială, în URSS și în Bulgaria [14].

O activitate susținută se manifestă în R. S. România pentru acest tip de aplicații. Activitatea a debutat la Uzina de sodă nr. 3 din Govora, cu o temeinică analiză de sistem, în scopul identificării parametrilor tehnologici care au fost supravegheați în prima etapă, cu două echipamente DL-100 [19]. În continuare, s-au elaborat corelațiile dintre parametrii procesului, bilanțurile de materiale și evidența producției pe un calculator ODRA al Institutului de proiectări (IPRAN), respectiv pe calculatorul IBM 360/40 la Centrul de calcul electronic și cibernetică economică din București, în regim off-line.

Efectele conducerii optimizate printr-un calculator DNIPR-1 a unei instalații de acest tip în U.R.S.S., s-au concretizat în importante beneficii materiale, datorită creșterii coeficientului de utilizare a sodiului și al bioxidului de carbon cu 1,9%, respectiv 1,4%, a măririi gradului de utilizare intensivă a utilajelor cu 2% și a reducerii timpilor de oprire neprevăzută cu 6%. S-a estimat o perioadă de 3 ani pentru amortizarea fondurilor de instalare a calculatorului.

3.4.2. Tehnologia materialelor de construcții

Procedeele de fabricație ale cimentului și ale unor produse ceramice necesită un consum foarte mare de energie electrică și de gaze combustibile. Uzinele moderne de ciment au ajuns astăzi la capacități impresionante și implicit, toate problemele legate de utilizarea optimă a materiilor prime și ale surselor de energie, de reducerea produselor neconforme și de siguranță în funcționare, au căpătat alte dimensiuni. Optimizarea a devenit oportună și rentabilă chiar și cu cheltuieli suplimentare destinate dotării instalațiilor cu echipamente de calcul.

În tehnologia cimentului, amestecarea corectă a diferitelor materii prime de compoziții variabile este în cele din urmă o problemă de programare liniară [20], chiar dacă în unele cazuri sînt necesare modificări ale algoritmilor clasici. De obicei, funcția-obiectiv urmărește minimizarea prețului de cost, prin combinarea cea mai avantajoasă a materiilor prime în așa fel, încît să se respecte conținutul de oxizi și raportul oxid de calciu/siliciu în alimentarea cuptorului rotativ, în limita cantităților inițiale disponibile. Compoziția materiilor prime este determinată prin analiza continuă cu raze X [21]. Reglarea parametrilor cuptoarelor rotative, în procedeul umed, are ca efect creșterea încărcării cuptoarelor, uniformizarea calității clincherului, creșterea economiei de combustibil și protecția zidăriei refractare [22]. Din calculele de bilanț de materiale și de entalpie, precum și din analiza profilului de temperaturi de-a lungul cuptorului rotativ, calculatorul decide asupra debitului de gaze combustibile și asupra vitezei de rotire a cuptorului, în scopul menținerii zonei de reacție în poziția relativă și la temperatura prescrisă [23].

Strategia de conducere a unui cuptor rotativ poate deriva și din modelul experimental, logic, al operării manuale a procesului, însă desigur că modelele analitice elaborate pe baze teoretice și adaptate condițiilor reale, sînt cu mult mai eficiente. Relațiile cinetice, de transfer de masă și de entalpie, constituie un sistem de ecuații diferențiale, care au fost simulate la început cu precădere pe calculatoare analogice [24]. Modelul dinamic al procesului descrie variațiile profilului de temperatură în timp și în spațiu, deci sistemul de ecuații diferențiale va conține atît derivatele parțiale în funcție de timp, cît și cele în funcție de poziția față de axul cuptorului [25, 26]. Utilizarea calculatoarelor în tehnologia cimentului este și mai rațională, în cazul în care se preconizează producția mai multor sorturi calitative. Calculatorul este deosebit de util pentru repartizarea materiilor prime, controlul producției pe baza unor rețete optimizate, evidența stocurilor și supervizarea circulației generale ale produselor [27].

Rezultatele economice obținute în urma conducerii unor fabrici de ciment cu calculatoare de proces, au fost din cele mai avantajoase. Un exemplu concret în acest sens îl oferă aplicația realizată la Rochester (Rugby Portland Cement Co) în 1963, cu un calculator TRW-330 de 32 K [28]. Programul de conducere optimizată a urmărit mărirea producției de clincher și a randamentului de ardere, simultan cu reducerea variațiilor de calitate ale produsului. Beneficiile materiale importante au rezultat din reducerea abaterilor în cantitatea de var liber de la 0,55% la 0,3%, din creșterea duratei de utilizare a

căptușelii refractare cu 10%, din creșterea producției totale cu 2% și din reducerea consumului de combustibil cu 11,5%.

Unele firme constructoare de calculatoare de proces livrează echipamentele împreună cu programele de aplicație specifice conducerii uzinelor de ciment. Astfel, un calculator Siemens-305 a fost livrat pentru o fabrică de ciment din Algeria [29].

Institutul de proiectări pentru automatizări din București elaborează de asemenea analizele de sistem și programele de aplicație pentru calculatoare românești Felix C-32 P, cu care se echipează liniile de fabricație a cimentului, destinate atît industriei românești cît și exportului.

Desigur că și alte tehnologii, din domeniul materialelor refractare ceramice, au beneficiat de introducerea calculatoarelor pentru conducerea proceselor de fabricație. Un exemplu în acest sens, îl constituie o fabrică de prelucrare a pastei de porțelan, condusă de un calculator Siemens-301 [30].

3.4.3 **Metalurgie neferoasă**

În domeniul obținerii metalelor neferoase, procesele chimice și electrochimice au o importanță bine definită. În decursul ultimilor ani s-au menționat aplicații foarte numeroase ale calculatoarelor în conducerea procesului de flotație a minereurilor cuprifere [31], a conversiei piritei [32] și a proceselor de electroliză [33].

Una din marile aplicații în industria aluminiului este cea dintr-o uzină a firmei ALCOA din Texas—SUA. În urma concluziilor favorabile rezultate dintr-un studiu de oportunitate, elaborat în 1967, un an mai tîrziu s-a instalat un calculator de proces CDC-1700 cu o memorie centrală de 32 K, la care s-au conectat 600 de intrări analogice, 128 ieșiri analogice, precum și numeroase intrări/ieșiri digitale. Conversația operatorilor tehnologi cu calculatorul s-a realizat prin intermediul a 6 console cu afișare numerică pe tub catodic, amplasate în cinci camere de comandă. După numai doi ani, pe baza programelor elaborate de utilizatori, s-au putut închide buclele de reglare supervizoare și DDC prin calculator, acesta efectuînd culegerea și protocolarea la patru ore a parametrilor, calculul corecțiilor și al unor indici de eficiență tehnologică și energetică, alarmarea în situații de depășiri ale limitelor, diagnosticarea aparatelor de măsură și control defecte, calculul predictiv al temelor variabilelor reglate direct numeric și calculul temelor optime în regimuri dinamice, nestaționare, implicate în modificarea condițiilor de operare. În urma acestei aplicații, producția de aluminiu a crescut cu circa 3%, ceea ce a determinat furnizorii de tehnologie, să livreze instalațiile încă de la început, dotate cu calculatoare electronice.

3.4.4. **Conducerea prin calculatoare de proces a vopsitoriilor chimice**

Deși dinamica proceselor de vopsire nu este deosebit de ridicată, ele se pretează foarte bine la o conducere prin calculator, ca orice alt proces chimic discontinuu. Vopsitoriile moderne au ajuns astăzi la capacități mari ale

vaselor şi la un număr mare de procedee, problema utilizării optime a capacităţilor disponibile devenind de importanţă majoră. Utilizarea calculatoarelor numerice a început cu circa 10 ani în urmă în Anglia şi SUA unde întreprinderi mari de acest tip solicitau supravegherea continuă a pînă la 150 de operaţii simultane. Este una din puţinele aplicaţii, în care personalul de operare poate fi într-adevăr redus. În fişierele memoriei externe ale acestor calculatoare se găsesc reţetele de preparare şi instrucţiunile secvenţiale de operare, precum şi algoritmii de reglare ale buclelor de reglare pentru temperatură sau *p*H. Comenzile lansate de calculator, sub forma unor semnale analogice sau de impuls, acţionează direct asupra ventilelor din instalaţie, realizînd operaţiile de umplere, golire, adăugarea unor materiale auxiliare etc.

Regulatoarele convenţionale primesc de asemenea temele optimizate de la calculator, reglînd debitele de agent termic sau de apă de răcire, în funcţie de temperaturile şi creşterile de temperatură în unitatea de timp, impuse. Ieşiri numerice sînt utilizate de obicei, pentru acţionarea unor ventile bipoziţionale sau cu mai multe căi, cît şi pentru pornirea şi oprirea agitatoarelor. Desigur că în cazul vopsitoriilor individuale, deci a acelora din cadrul unor întreprinderi mai mici, care nu posedă calculatoare mai mari de gestiune, partiţia de nonproces a calculatorului, atunci cînd acesta dispune desigur de un sistem operativ adecvat, poate fi utilizată pentru un număr mare de activităţi cu caracter de evidenţă contabilă şi de gestiune.

Un plus de eficienţă aduc programele de planificare a producţiei, cu ajutorul cărora se optimizează stocurile din depozite şi reţetele de fabricaţie, minimizînd atît cheltuielile pentru coloranţi şi adaosuri, cît şi durata ciclurilor de fabricaţie. Programe speciale de planificare urmăresc încărcarea optimă a liniilor tehnologice, în funcţie de prioritatea cererilor, dar şi a codurilor de culoare. Evaluarea mostrelor se poate realiza în final tot prin prelucrarea electronică a datelor de analiză colorimetrică [34]. O astfel de aplicaţie s-a realizat la BASF, în uzinele din Ludwigshafen [35].

Condiţia necesară pentru o aplicaţie de acest tip este cunoaşterea modelului matematic-fizic a colorimetriei şi al datelor caracteristice ale sortimentelor de coloranţi sau pigmenţi. Pe bază de comandă, calculatorul selectează reţeta optimă, determinînd tipurile de coloranţi necesari şi proporţiile respective pentru o mostră coloristică. La început, mostra se analizează spectro-fotometric, obţinîndu-se o curbă de remisie specifică, în funcţie de lungimea de undă a radiaţiei. Modelul colorimetric calculează apoi diferite reţete şi afişează concordanţa fiecărei încercări cu mostra, în diferite condiţii de luminozitate.

Prima reţetă elaborată de obicei nu concordă în măsură suficientă cu mostra, astfel că reţeta iniţială este finisată, cu ajutorul unei matrici de corecţie, care se calculează şi se afişează împreună cu fiecare reţetă. Cu ajutorul calculatorului, numărul corecţiilor se reduce cel puţin cu 50% faţă de cele necesare de efectuat manual. Cu ajutorul unor spectrofotometre continue, cuplate la calculator, a unei achiziţii de date în regim on-line şi a unor terminale de teletransmitere a lor, fluxul informaţional de la analiza mostrei pînă la tipărirea reţetei este complet automatizat, încît rezultatele sînt disponibile în secţiile respective, cîteva minute după analiza probei. Conducerea vopsitoriilor cu ajutorul calculatoarelor în timp real s-a dovedit a fi o aplicaţie foarte

rentabilă, ceea ce a determinat, ca chiar de la proiectarea acestor uzine, beneficiarii lor să opteze în multe cazuri pentru acest mod eficient și modern de automatizare și optimizare [36].

3.4.5. **Poluare**

Unul din motivele utilizării calculatoarelor electronice în controlul poluării a fost apariția unei legislații foarte severe în acest domeniu. Poluarea este încă un domeniu foarte nou de utilizare al calculatoarelor. Primele aplicații au apărut în jurul anului 1970. Trei ani mai tîrziu s-a întreprins o anchetă printre agențiile de control al poluării din SUA, privind gradul de utilizare al calculatoarelor în acest domeniu de activitate, iar rezultatele ei au demonstrat că încă au mai existat mari lipsuri în orientare și în experiență. Totuși, aplicațiile sînt destul de răspîndite, deoarece 82% din statele SUA utilizează echipamentele de calcul electronic, fie avînd acces la centre de calcul (50%), fie avînd calculatoare electronice proprii (32%). Aceste echipamente sînt folosite pentru achiziția de date în timp real, crearea fișierelor istorice de documentare și regăsire automată a datelor în scopul identificării poluanților, al stabilirii efectelor poluării și al individualizării acestora pe industrii și ramuri de activitate [37].

În alte aplicații, s-a pus problema minimizării cheltuielor implicate în controlul poluării apelor, utilizînd drept restricție, concentrația minimă de oxigen dizolvat, rezolvarea făcîndu-se prin programare neliniară [38]. Supravegherea continuă a parametrilor apelor reziduale și semnalarea eficientă a depășirilor valorilor normate a constituit una din principalele sarcini ale calculatoarelor [39]. În Elveția, la CIBA GEIGY, principalele caracteristici ale apelor reziduale din intreprindere au fost înregistrate pe bandă perforată, prelucrată ulterior în regim off-line pe un calculator central IBM-370. Analizoarele continue determină *p*H-ul, alcalinitatea, duritatea, conductibilitatea apelor precum și concentrațiile de clor și de fosfați. S-a preconizat însă achiziționarea unui minicalculator în timp real pentru creșterea eficienței acțiunii inițiate [40].

Printre aplicațiile importante în timp real, se numără sistemul de control al apelor reziduale din Belgia, implementat în anul 1973 și avînd drept echipament central, un calculator Siemens-305. La acesta sînt cuplate 240 de stații de măsurare continuă a temperaturii, a conductibilității electrice, a *p*H-ului, a potențialului redox, a conținutului de oxigen organic, a gradului de turbiditate și ale altor caracteristici ale principalelor rețele de apă de pe teritoriul țării [41].

Aceeași sursă indică organizarea unui sistem electronic de control al poluării atmosferice din Baden—Württemberg (RFG), în cadrul căruia se înregistrează, concomitent cu datele meteorologice, și concentrațiile în aer ale hidrocarburilor, a monoxidului de carbon, a bioxidului de carbon, a bioxidului de sulf, a oxizilor de azot, a ozonului și a prafului atmosferic.

Tot în domeniul poluării atmosferice, s-au răspîndit mult calculatoarele în timp real, cuplate la analizoarele și cromatografele continue destinate

analizei gazelor de eşapare ale motoarelor din industria de automobile. Printre primele aplicaţii amintite de acest tip, este cea de la Adam Opel AG, în care s-a utilizat un calculator IBM-1800 [42].

Printre cele mai recente realizări în domeniul controlului electronic al poluării, se situează utilizarea în 1974, a unui calculator DRT-5200 cu mai multe terminale, la care se pot cupla pînă la 16 echipamente continue de analiză [43].

Un alt domeniu al protecţiei mediului, în care s-au început cercetări serioase pentru utilizarea calculatoarelor în timp real, este cel al poluării sonice. Deşi nu are aspect chimic, problema merită abordată aici, fiind de importanţă deosebită în întreprinderile chimice, unde există mari surse de zgomot, legislaţia impunînd în multe ţări, restricţii severe şi în acest sens. O astfel de aplicaţie a fost iniţiată cu titlu de cercetare, la BASF, uzinele Ludwigshafen [11]. Într-o centrală de control se află un calculator Arch-1000 de 4 K care testează la intervale programate 130 de intrări analogice, 64 de contacte şi 10 contoare de impulsuri, şi comandă 32 de ieşiri digitale de tip contact. Pentru măsurarea nivelului de zgomot, la limita întreprinderii s-au amplasat 7 microfoane, iar alte 3 în interior, în apropierea surselor potenţiale de zgomot. Testarea nivelului de poluare sonică se face la intervale de 0,5 secunde, fiind posibilă detectarea poziţiei sursei poluante cu o precizie de ± 85 m.

Conducerea întreprinderii a preconizat înlocuirea calculatorului cu unul mai rapid, probabil un IBM-S/7, care va realiza testarea senzorilor la 0,1 sec, mărind precizia locaţiei la circa ± 15 m. Evident că acest tip de aplicaţie este rentabil acolo, unde într-adevăr există legislaţii cu acest profil, însă este de prevăzut, că în final ele vor fi adoptate de către toate ţările puternic industrializate. Controlul poluării, atît chimice, cît şi sonice se poate realiza însă şi în alt mod.

În întreprinderi cu sectoare de activitate dotate cu calculatoare de proces, ar fi recomandabilă conectarea la calculator a unor senzori de poluare amplasaţi în incinta secţiilor cu grad mai ridicat de poluare, care, scanaţi periodic de calculator, ar putea edita protocoale de alarmare în secţie sau chiar să avertizeze prin ieşiri de tip contact, sediul serviciilor coordonatoare sau de dispecerat.

3.4.6. **Conducerea prin calculatoare a utilajelor de prelucrare a materialelor plastice**

La prima vedere, procesele de prelucrare a materialelor plastice sînt mai des şi eronat considerate similare proceselor de prelucrare a metalelor, decît proceselor cu specific chimic. De aici şi o serie de dificultăţi în exploatarea lor raţională şi în realizarea unor produşi calitativ satisfăcători pentru utilizatorii acestora. Din punct de vedere fenomenologic, procesele de prelucrare a materialelor plastice se deosebesc prin gradul mare de influenţare, atît a performanţelor mecanice şi fizice de către proprietăţile reologice ale mate-

rialului prelucrat, cît şi a proprietăţilor structurale ale polimerului, de către caracteristicile tehnice ale echipamentelor.

Neglijarea sau necunoaşterea în suficientă măsură a acestor corelaţii, duce la exploatarea echipamentelor de prelucrare în condiţii ne-optime şi implicit apar pierderi materiale, prin pierderea de produs conform şi pierderi de timp.

Evident că şi din punctul de vedere al utilizării calculatoarelor electronice în timp real pentru conducerea acestor procese, apar deosebiri fundamentale faţă de aspectele reglării prin comandă numerică a maşinilor unelte de pildă, din industria constructoare de maşini. Spre deosebire de acestea, care pot fi automatizate prin comandă-program numerică, utilajele de prelucrare ale materialelor plastice necesită în plus programe de reglare predictivă pe bază de algoritmi matematici şi programe de optimizare dinamică a parametrilor de prelucrare. După anul 1970 s-au conceput aplicaţii foarte variate în acest domeniu, experienţa acumulată fiind expusă la mai multe reuniuni naţionale şi internaţionale. La una din ele, Simpozionul de comunicări ştiinţifice ANTEC, care a avut loc la Montreal în 1973, s-au abordat principalele aspecte ale utilizării calculatoarelor electronice în conducerea proceselor de prelucrare a materialelor plastice [44]:

— elaborarea algoritmilor de calcul pentru simularea operării în regim dinamic a extruderelor;

— realizarea sistemelor on-line calculator-echipament de prelucrare (maşini de injecţie, extrudere, maşini de calandrare etc.);

— reglarea directă numerică în buclă închisă a grosimii şi a profilelor extrudate.

Într-o sinteză realizată în 1973, s-a arătat că implementarea unor calculatoare în timp real în astfel de aplicaţii a luat un avînt deosebit, după succesul repurtat de calculatoarele electronice în conducerea maşinilor unelte în SUA şi RFG. Prima maşină analogică complet programabilă a fost prezentată specialiştilor în anul 1968 [45]. S-a recunoscut că modificarea proprietăţilor termodinamice duce în timpul procesului de prelucrare la importante variaţii de calitate ale şarjelor. S-a observat că viscozităţi diferite la aceeaşi presiune de injecţie, necesită durate diferite de injecţie, respectiv, o vîscozitate mai mare a topiturii necesită şi o presiune de injecţie mai mare. S-a apreciat că pe baza unor modele matematice şi prin realizarea unor bucle de reglare numerică predictivă, calculatorul va putea echilibra modificările complexe ale comportării în timp a maşinilor de injecţie. De asemenea, minicalculatoarele specializate vor putea regla în condiţii ideale răcirea produsului, pe baza diagramei pVT. Maşinile analogice programabile au avut marele avantaj de a putea fi uşor adaptabile pentru orice alte materiale sau condiţii de extrudere sau injecţie, însă în acelaşi timp s-a constatat că valorile analogice nu sînt suficient de precise pentru variabilele-temă.

Calculatoarele electronice independente de maşinile de prelucrare au întrecut rapid echipamentele automatizate convenţionale şi cele programabile, mai ales în SUA, unde seriile de produse erau foarte mari [46]. În Europa, aşa cum s-a menţionat în 1972 la Simpozionul de la Aachen, avînd drept temă, utilizarea calculatoarelor de proces în conducerea utilajelor de injecţie, două

probleme principale cu efect opus au condiționat introducerea calculatoarelor în aceste ramuri prelucrătoare: lipsa de personal calificat corespunzător cerințelor de exploatare ale echipamentelor moderne de prelucrare de înaltă tehnicitate și creșterea pretențiilor beneficiarilor în ceea ce privește calitatea materialelor plastice [47].

Cu ocazia simpozionului a fost prezentat și un calculator AEG/60-50 la care au fost cuplate mai multe echipamente de prelucrare. Pînă la utilizarea echipamentelor electronice, informațiile de care dispuneau prelucrătorii materialelor plastice privind influența parametrilor de prelucrare asupra proprietăților acestora, erau limitate și ca atare, informațiile puse la dispoziția utilizatorilor finali, incomplete. Cauzele care au dus la această situație au fost printre altele [48]: reproductibilitatea nesatisfăcătoare a rezultatelor, numărul redus de experimentări sistematice, necunoașterea unor parametrii tehnici calculați ai utilajelor, neglijarea calibrării senzorilor, valorificarea cantitativ insuficientă și calitativ incompletă a datelor și imposibilitatea de a oferi utilizatorilor finali nu numai date semnificative, ci și interpretarea lor corectă.

Avantajul principal al reglării condițiilor de funcționare a extruderelor în buclă închisă prin calculator constă în primul rînd dintr-o utilizare economică a materialului [49]. Sursele beneficiilor obținute pe această cale au fost analizate într-o recentă lucrare, publicată în 1974 [50]. S-a arătat că prin optimizarea vitezei de extrudere în funcție de proprietățile materialului extrudat, debitul prelucrat poate fi maximizat. Concomitent, ponderea produselor neconforme se reduce însă și prin realizarea mai rapidă a pornirilor. De asemenea, reduceri importante se pot obține și în efortul de muncă depus pentru testări.

Corelațiile statistice dintre caracteristicile produsului și parametrii de prelucrare, care stau la baza programelor de reglare predictivă, nu pot fi elaborate, decît doar pe calculatoarele electronice. S-a recunoscut mai de mult, că indicele de curgere la topire (MFI-melt flow index) nu caracterizează, în măsură suficientă proprietățile structurale și implicit, cele reologice și mecanice ale polimerilor (vezi și pag. 89 ș.u.). Nici pentru optimizarea condițiilor de funcționare ale mașinilor de prelucrare, cunoașterea MFI nu este suficientă, deoarece cele mai noi modele moleculare de curgere nenewtoniană au reușit să explice, că proprietățile și comportarea materialelor plastice nu pot fi descrise și determinate decît pe domenii de parametrii și nu în puncte. Astfel, este necesară stabilirea unor corelații statistice semnificative între viscozitate, η, și greutate specifică pe de o parte, și temperatură, T, presiune și viteză de forfecare, γ, pe de altă parte. De asemenea, trebuie corelate energia specifică de antrenare, debitul de extrudat, deschiderea duzei, indicele de calitate și alți parametrii, cu geometria și turația șnecului, cu presiunea și temperatura de extrudere [48]. Desigur că stabilirea unor astfel de corelații necesită dotarea echipamentelor de prelucrare cu elemente sensibile primare corespunzătoare, colectarea datelor în timp real și o valorificare corespunzătoare a datelor, în modele de reglare optimizată.

Colectarea datelor sub formă numerică se poate realiza în principal în trei moduri. Valorile numerice pot fi perforate pe bandă de hîrtie sau memorate pe bandă magnetică, prelucrarea făcîndu-se în regim off-line pe un calculator de mare capacitate. O a doua soluție este o colectare de date on-line, printr-un

calculator cu acces multiplu. Minicalculatoarele „dedicate", constituie mijlocul cel mai modern de a realiza atît achiziția, cît și prelucrarea datelor în timp real.

În aplicații diverse au fost cuplate la calculator, extruziometre, injectometre, viscozimetre capilare de presiune înaltă și altele. Un număr foarte mare de parametrii au putut fi măsurați direct și legați la calculator: temperatură, forță, presiune, greutate, deplasare, grosime, turație moment de torsiune, timp, putere consumată, indice de calitate, viteză. Un exemplu de corelație statistică este ecuația de regresie pentru calculul curbelor de curgere în viscozimetria capilară la presiune înaltă:

$$\ln\eta = A_1 + A_2 \cdot \ln\gamma + A_3 \cdot (\ln\gamma)^2 + A_4 \cdot T + A_0 \cdot T^2 + A_0 \cdot T \cdot (\ln\gamma);$$

elaborată cu un coeficient de corelație multiplă de 0,994.

Pe baza programelor de reglare, calculatorul acționează asupra elementelor de execuție, care reglează temperatura cilindrului, timpul de injecție, presiunea sau turația. Prin intermediul modelelor, s-a propus chiar și determinarea indirectă a viscozității din deplasarea șnecului între două puncte discrete [46].

În 1973 a apărut un sistem de comandă de proces, cu un minicalculator integrat și un pachet specific de programe pentru supravegherea și reglarea echipamentelor de prelucrare a maselor plastice și a cauciucului [51]. Sistemul, denumit Memogyr 300, comandă atît circuite de reglare analogice, cît și bucle DDC, prevăzute cu stații back-up. În cazul unor echipamente de injecție, calculatorul, de tip PDP-8M preia presiunea hidrualică la capătul de antrenare, turația șnecului, temperatura matriței și presiunea la fața matriței, precum și temperatura pereților, reglînd presiunea la capătul de antrenare și profilul de temperatură. Performanțele sistemului au fost orientate în special spre ameliorarea criteriilor de calitate ale produselor și spre automatizarea operațiilor de pregătire a mașinilor, rezultatele economice obținute prin minimizarea ciclurilor, optimizarea fazei de pornire și dezafectarea personalului de la sarcini de supraveghere fiind deosebit de avantajoase. Ulterior s-au realizat și sisteme ierarhice, constituite din mai multe module, cuprinzînd fiecare un PDP-8M, cuplat la un calculator superior PDP-11/40 [52].

O aplicație importantă în domeniul conducerii mașinilor de injecție prin calculator, s-a realizat în uzinele Kodak din Rochester (SUA). Un calculator CDC-1700 supraveghează 32 de astfel de mașini, prin variabilele care descriu diagrama profilului de injecție, respectiv a profilului poziției șnecului. Conducerea se realizează centralizat, printr-un dispozitiv de afișare cu tub catodic (CRT), de către dispecerul central. Produsele primesc cîte o cartelă perforată, care le însoțesc în depozitul final. Verificarea producției și a livrării se face prin compararea bonurilor de expediere cu producțiile memorate în calculator. Acesta transferă datele curente în fișierele de pe memoria externă pe tambur, astfel că o imprimantă poate tipări oricînd situația ultimelor 120 de cicluri ale fiecărei mașini. Defectarea mașinilor este anunțată prioritar la CRT-ul dispecerului.

Programele de aplicație pot fi scrise uneori și de beneficiari, ele fiind astfel chiar mai flexibile și mai eficiente decît pachetele-standard de programe aplicative. Acestea cuprind adeseori și programe de optimizare a planificării întreținerii preventive și a încărcării lor uniforme. La un număr mare de astfel

de utilaje, aplicațiile de acest tip, deși relativ simple, s-au dovedit a fi foarte eficiente. La Kodak, s-a apreciat că sistemul devine rentabil la uzine cu peste 10 mașini de injecție, în timp ce în Europa, cifra corespunzătoare s-a considerat a fi 20 [53].

În 1974 a intrat în funcțiune o uzină de tuburi de PVC, complet automatizată, la Armosig (Franța), [54]. Un calculator MITRA 15 (Societatea C.I.I.) conduce procesele de amestecare și de extrudere. Pentru deservirea uzinei, dotate cu 13 extrudere, care funcționează continuu timp de 11 luni/an, avînd o producție de 20 000 t/an tuburi PVC, sînt necesari doar 80 de oameni. Prin calculatorul de proces se comandă toate dispozitivele de manipulare pneumatică ale liniilor de producție și în plus, acesta contorizează cîntăririle și le comandă pentru a realiza raporturile de amestecare prestabilite. Programe speciale țin evidența gestiunii materialelor și optimizează încărcarea mașinilor, eliminînd timpii morți.

După succesul repurtat de calculatoarele de proces în industria hîrtiei, ele au început să fie introduse în conducerea proceselor de calandrare din domeniul prelucrării materialelor plastice. În 1973 s-a lansat un sistem integrat de conducere electronică în timp real a operațiunilor de extrudere și calandrare, denumit Measurex 1080 [55]. Sistemul preia de la elementele sensibile amplasate pe utilaj, temperaturi, presiuni, dimensiuni, geometrice viteze de deplasare, turații, umiditatea suportului textil ș.a., pe care le memorează în circa 200 de locații din unitatea centrală. Controlul automat se realizează pe cîntarele de polimer, pe temperatura și presiunea de profilare și pe unghiurile rolelor. Un dispozitiv de afișare cu tub catodic oferă posibilitatea supravegherii instalației, iar un sistem de alarmare permite intervenții rapide.

Prin optimizarea corelată a tuturor parametrilor tehnologici, în afara unei utilizări raționale ale materiei prime, se poate trece automat de la producția unui sortiment la altul, prin simpla introducere a unui nou cod specific sau se pot schimba automat debitele de alimentare. Sistemul permite o extindere modulară a memoriei, în scopul extinderii aplicației.

Programele executate astăzi de către calculatoarele implementate în procesele de prelucrare a materialelor plastice pot fi clasificate în patru categorii mari [56]:

— programe de conducere a procesului, destinate reglării continue a funcționării în stare staționară a mai multor utilaje conectate;

— programe de optimizare, destinate recalculării parametrilor optimi pentru stări de funcționare nestaționare (la porniri sau dereglări în funcționare);

— programe de pregătire a mașinilor pentru un nou ciclu de fabricație;

— programe non-proces sau background pentru calcule de bilanțare, evidență și planificare.

Ultimul tip de programe, rulate pe echipamente electronice cu sisteme operative cu partiție de memorie sau de timp, reprezintă una din tendințele de viitor ale acestor aplicații, așa cum s-a subliniat și la Simpozionul de la Aachen.

Alte tendințe se manifestă în domeniul programării recirculării și reprelucrării produselor rebutate și al manipulării automate a formelor de injecție [46].

Cert este însă, că încă de pe acum utilizarea calculatoarelor electronice în timp real a devenit un mod deosebit de eficient de conducere optimizată și în procesele de prelucrare a materialelor plastice.

BIBLIOGRAFIE

1. Levasseur, J. În: L'industrie du Pètrole en Europe, nr. 419, mai, 1971, p. 39
2. Eisenhardt, R. D., Williams, T. J. În: Contr. Eng., vol. **7**, nr. 11, (1960), p. 103
3. Farrar, G. L. În: Oil Gas J., 7 dec. 1970, p. 83
4. Lemay, L. P. În: Proc. Comp. Data Proc. Soc. Canada, 1962, p. 258
5. Evans, C. S., Gossling, T. H. *Second Intern. Congr. of Intern. Fed. Autom. Control.* Basel, 1963
6. Thompson, A. *Joint Conf. Intern. Fed. Autom. Control and Intern.* Fed. Inform. Proc. Stockholm, 1964
7. Böhm, M., Sartori, D., Colombo, G., Dente, M. *The Use of Electronic Computers for the Control of Chem.* În: Processes First European Symposium of DECHEMA, 5—6 martie, 1968, p. 14
8. Grateloup, G. În: Chim. Ind. Gènie Chimique, vol. **104**, nr. 445 (1971), p. 503
9. Trybalsky, Z. În: Chem. Ing. Techn., vol. **42**, nr. 3 (1970), p. 135
10. Heller, G., Klein, H. P., Pfeffer, W. *The Use of Electronic Computers for the Control of Chem* Processes. În: First European Symposium of DECHEMA, 5—6 martie, 1968, p. 59
11. Grohè, F. *IBM Customer Executive Seminar.* Data Processing in the Chemical Industry, 12—14 iunie 1973, Poiana Brașov, România, p. 73, 06.01.03.
12. Descamps, J., Glangetas, M., Laplane, M. *The Use of Electronic Computers for the Control of Chem.* Processes. În: First European Symposium of DECHEMA, 5—6 martie, 1968, p. 22
13. Abet, F. În: Riv. Ital, Petr., nr. 4, apr. 1971, p. 158
14. Grigoriu, I. *Utilizarea calculatoarelor electronice în industria chimică* (lucrare de sinteză) CDICP, Buc., 1970, p. 32
15. * * * *Computer Control Application for Ammonia Process.* În: Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (Tehnical Information), 1970
16. Moncearj, E. M. În: Himic. promîșl., nr. 12, 1971, p. 25
17. Büsing, W. În: Chem. Ing. Techn., vol. **43**, nr. 4 (1971), p. 177
18. Williams, T. J. În: Chem. Engng., 2 martie 1964, p. 97
19. Grigoriu, I. În: Informatica în chimie, nr. 1, 1972, p. 12
20. Nalle, P. B., Weeks, L. W. În: Mining Eng., vol. **12**, (1960), p. 1001
21. Adams, G. E., Gaines, W. M., Hertz, J. H., Romig, J. R. AIEE Cement Ind. Conf., St. Louis, 1962
22. Lane, J. W. În: Rock Prod., vol. **65**, nr. 9 (1962), p. 98
23. Johnson, R. L., Lyle, R. J. În: IEEE Cement Ind. Conf. Allentown 1965.
24. Lyons, J. W., Miu, H. S., Parisot, P. E., Paul, J. F. În: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., vol. **1**, nr. 1 (1962), p. 29
25. Stillmann, R. *Natl. Meeting AICHE.* San Francisco, 1965
26. Miu, H. S., Parisot, P. E., Paul, J. F., Lyons, J. W. În: ISA Proc. Instr. Autom. Conf., Preprint 202-A-61, (1961)
27. Kaiser, V. A., Lane, J. W. *IEEE Cement Ind. Conf.*, Cleveland, 1963
28. Heaton, N. M. În: Ind. Electronics, vol. **6**, nr. 12 (1968), p. 492
29. * * * Computer Praxis, vol. **5**, nr. 5 (1972), p. 156
30. Altmann, H. F. Schmiedgen, G. În: Aufbereitungstechnik, nr. 2, 1970, p. 77
31. Marto, M. I., Wolfe, R. K., Lewis, F. M. În: First Ann. Meet. Soc. Mining Eng. AIME, Gatlinburg, Tennessee, 1962
32. Mc. Mahon, T. K., Foremann, J. H. În: ISA Proc. Intr. Autom. Conf. Paper 13, 2-2-64, 1964
33. * * * *Control of Aluminium Smelting.* În: General Information Manual, IBM, White Plains, N.Y. 1965

4. Echipamente de calcul electronic în laboratoarele industriale

Orice statistică poate confirma faptul că activitățile curente și de cercetare din laboratoarele de tehnologie chimică și de analiză chimică, fizico-chimică sau fizică, în cazul în care ele implică volume mari de lucrări, practic nu mai pot fi realizate fără ajutorul tehnicii de calcul electronic. Această dotare, desigur că se alege pe baza unor criterii solid fundamentate, în funcție de caracteristicile de funcționare ale acestor laboratoare, determinate tot în cadrul unor analize de sistem. Gradul de dotare depinde de o serie întreagă de factori, dintre care, cei mai importanți sînt:

— volumul de lucrări efectuate periodic;
— diversitatea comenzilor primite;
— diversitatea tipurilor de aparate de analiză;
— gradul de automatizare al aparatelor;
— operativitatea impusă în executarea unor lucrări curente sau prioritare;
— gradul de dotare cu echipament electronic al întreprinderii sau al instituției din care face parte laboratorul;
— nivelul profesional al cadrelor de execuție;
— existența și nivelul profesional al personalului auxiliar de specialități diverse (electroniști, automatiști, matematicieni etc.).

În funcție de acești factori, și de alții desigur, dotarea centrelor de analiză și cercetare poate ajunge de la calculatoare electronice de birou programabile (uneori cu memorie externă pe bandă în microcasete, cartele magnetice de programare, integratoare electronice și dispozitive de trasare a diagramelor X-Y), pînă la calculatoarele înglobate în sistemele analitice complexe, sisteme ierarhice de calculatoare în institute sau întreprinderi mari și în final, pînă la calculatoarele de proces, care conduc în timp real instalațiile pilot și cele semiindustriale. În această ramură de activitate se întîlnesc practic toate modurile de lucru cu calculatoarele electronice, de la prelucră-

rile de date în regim off-line pe calculatoare mici, sau prin teleprelucrare pe calculatoare cu acces multiplu, pînă la achiziții de date în timp real și reglare în regim direct digital cu calculatoare de proces, care la rîndul lor, pot lucra cu partiții de memorie și de timp.

Și din punctul de vedere al problemelor abordate pe aceste calculatoare, ele vor fi imposibil de clasificat sau, în orice caz, clasificarea nu ar fi viabilă. În nici un caz nu se poate trage o linie severă de demarcație între un sistem de calcul electronic cuplat la echipamente continue de analiză dintr-un laborator de control curent de calitate sau de cercetare dintr-o întreprindere chimică și un calculator de proces destinat prelucrării datelor unor echipamente de analiză în flux, amplasate într-o instalație tehnologică, deși ele îndeplinesc funcții deosebite.

În întreprinderi industriale se întîmplă foarte adesea, ca laboratoarele de control curent de calitate să primească sarcini de a rezolva probleme noi, cu caracter de cercetare, și invers, laboratoarele de cercetare aplicativă, în multe cazuri sînt solicitate, datorită dotării superioare cu aparatură, să execute analize ale probelor din instalațiile tehnologice. Aceleași fenomene se pot întîlni în mod curent și în laboratoarele unor centre universitare cu caracter tehnologic.

În unele întreprinderi industriale, laboratoarelor le revin și toate obligațiile privind operarea comenzilor, planificarea executării lor, păstrarea evidenței lucrărilor, a materialelor și a timpului de lucru, efectuarea operațiunilor financiar-contabile și calculul întregii gestiuni sau chiar al salariilor. În astfel de cazuri, fie că se apelează la calculatoare ierarhice, mai mari decît cele „dedicate" aparatelor de analiză, fie că se lucrează cu acces la un calculator din centrul de calcul al întreprinderii.

În cazul instalațiilor-pilot, calculatoarele sînt utilizate pentru modelări, simulări și optimizări ale proceselor tehnologice, iar în cazul instalațiilor semiindustriale, reglate în buclă închisă prin calculator, se programează toate aplicațiile în timp real, caracteristice calculatoarelor de proces, de la achiziție de date, alarmare și bilanțare pînă la optimizarea on-line a condițiilor de funcționare și a indicatorilor tehnico-economici.

Este evident că, spre deosebire de proiectarea sau cercetarea din instalațiile specializate, unde se utilizează calculatoare independente de sistem, dar spre deosebire și de instalațiile industriale, unde funcțiile cele mai importante ale calculatoarelor dependente de sistem, sînt cele executate în timp real, în laboratoarele de analiză sau cercetare din cadrul întreprinderilor, caracteristică este utilizarea ambelor posibilități oferite de calculatoarele electronice. De altfel, acesta este și modul cel mai eficient de utilizare a lor în activitatea specifică laboratoarelor.

Exemple foarte numeroase de prelucrări de date pe echipamente independente de proces au fost menționate în capitolele destinate aplicațiilor calculatoarelor electronice în cercetarea aplicativă. În acest capitol, marea majoritate a aplicațiilor se referă la realizarea prelucrărilor de date în timp real cu ajutorul unor calculatoare cu interfață la proces (sensor based computers), „procesul" în acest caz, fiind constituit din fenomenele fizico-chimice, chimice sau fizico-mecanice care au loc în

echipamentele de analiză. O atenţie deosebită se acordă organizării laboratoarelor dotate cu echipamente de calcul, nu numai din punct de vedere hard, ci şi soft, adică al tipurilor de lucrări abordabile prin programe pe aceste calculatoare.

În ultimul timp se observă mutaţii importante în concepţia realizatorilor de aparate de analiză, în sensul integării calculatoarelor în echipamente complexe de cromatografie, spectrometrie, spectrofotometrie sau analize combinate. Constructorii unor calculatoare, cum ar fi Hewlett Packard sau IBM concep echipamente electronice speciale sau dotate cu programe speciale, destinate conducerii instrumentelor de analiză şi prelucrării datelor analitice. Pe de altă parte, foarte numeroşi constructori de cromatografe de pildă, cum este Beckman Instruments, achiziţionează calculatoare electronice, pe care le integrează în sisteme automate de prelucrare a datelor, de concepţie proprie.

În final se vor trece în revistă cîteva aplicaţii însemnate din domeniul pilotării unor instalaţii experimentale şi semiindustriale.

Deceniul al şaptelea al acestui secol a însemnat însă şi mari înnoiri în abordarea generală a lucrărilor de cercetare experimentală. Dacă în prima perioadă a utilizării calculatoarelor electronice, cercetătorii au apelat în primul rînd la viteza acestor echipamente şi la precizia operaţiunilor aritmetice şi algebrice executate, cu timpul, s-a dorit tot mai mult să se beneficieze de capacitatea de decizie logică ale calculatoarelor. Locul metodelor experimentale clasice, prin încercări şi a interpretării, în multe cazuri empirice, ipotetice, a rezultatelor, a fost luat de metodele ştiinţifice, programate de experimentare şi de valorificare matematică certă, a datelor experimentale. Acestea au fost posibile în primul rînd, datorită progreselor remarcabile realizate în domeniul statisticii matematice în general, şi în cel al teoriei probabilităţilor, în special, iar în al doilea rînd, datorită posibilităţii reale de aplicare ale acestora prin programarea şi executarea unor algoritmi deosebit de eficienţi, bazaţi pe aceste teorii, pe calculatoarele numerice.

Tehnicile de planificare a experimentelor de tip factorial şi de optimizare a condiţiilor experimentale, au lărgit mult gama mijloacelor de cercetare şi au redus considerabil volumul de muncă al chimiştilor. Metodele statistice de valorificare a datelor experimentale, bazate pe analiza de corelaţie şi cea dispersională, au permis exprimarea parametrică, condensată şi uşor utilizabilă a rezultatelor de laborator, indiferent dacă lucrările au urmărit determinări de constante cinetice, termodinamice, corelaţii de proprietăţi fizico-chimice sau estimări ale unor ecuaţii de stare pentru sisteme reale. În capitolele precedente s-au descris numeroase lucrări de acest gen. Mai mult decît atît, cercetătorul dispune de curînd şi de dovezi matematice certe pentru susţinerea unei ipoteze formulate, sub forma testelor statistice de semnificaţie.

Dar, datorită calculatoarelor electronice, însăşi validitatea datelor experimentale şi valabilitatea rezultatelor au putut fi analizate şi îmbunătăţite, ceea ce într-adevăr a însemnat un mare progres pentru conceptul de cercetare.

Se ştie că există un număr mare de teorii pentru descrierea unor modele ale fenomenelor şi proprietăţilor fizico-chimice similare. Pentru a ilustra

acest fapt, este suficient să se observe, că există în literatură cel puţin 19 ecuaţii diferite pentru corelarea coeficientului de viscozitate cu concentraţia sărurilor, conductivitatea molară, temperatura sau fracţia volumetrică a solventului în soluţie. Este evident că, în lipsa aplicării unor metode matematice, cercetătorul poate stabili doar cu mare dificultate şi fără a putea dovedi cu certitudine, ecuaţia cu maximă compatibilitate cu datele sale experimentale, sau va trebui să aleagă absolut empiric ecuaţia pe care o va aplica în modelele sale.

Probleme similare apar în stabilirea mecanismelor de reacţie şi a expresiilor cinetice, aşa cum s-a arătat în partea a doua a acestei lucrări.

Metodele statistice de prelucrare a datelor nu trebuie însă privite ca un şablon, care, aplicat la orice set de date, va da „de la sine" modelul optim, ci dimpotrivă, utilizate fără o analiză prealabilă a tuturor criteriilor şi condiţiilor de aplicabilitate, ele pot duce la rezultate deconcertante, contradictorii. Foarte adesea, modele incompatibile sînt folosite de autori diverşi, pentru a explica aceleaşi fenomene, pornind de la aceleaşi rezultate experimentale. La prelucrarea unui număr foarte mare de date, uneori se reţin sau se resping unele, pentru a explica fenomenul studiat, deşi la o analiză obiectivă, matematică, ele ar trebui să fie respinse, respectiv reţinute.

Factori de corecţie secundari, cum ar fi variaţiile de volum la amestecare sau variaţiile volumului cu temperatura, sînt de multe ori ignorate sau estimate brut.

De asemenea, reproductibilitatea sau valabilitatea informaţiilor sînt rareori date, deoarece calculul lor ar necesita un volum de calcule statistice foarte mare. Astăzi, programele de calcul utilizate în cercetare sînt astfel concepute, încît să permită chiar cercetătorului să preselecteze el însuşi limitele erorilor experimentale considerate acceptabile. Astfel, se pot elimina automat şi obiectiv acele seturi de date care nu descriu un model ipotetic în limitele erorilor preselectate sau se poate stabili concordanţa maximă a unui singur model, din mai multe posibile, cu seturile de date experimentale.

Dacă un experimentator competent afirmă că datele obţinute de el sînt demne de încredere în limita unor erori stabilite, înseamnă că aproape toate punctele din datele sale pot fi reproduse în limita condiţiilor experimentale ale autorului, adică parametrii de stare şi detalii constructive, reproductibilităţi şi precizii identice ale aparatelor de măsură.

Noţiunea de limită de încredere pentru fiecare observaţie, este naturală şi acceptată de oficiile de standarde. De aici rezultă şi ambiguitatea aparentă a modelelor statistice. Acestea nu iau în considerare, la estimarea curbelor de pildă, intervalele de încredere ale datelor brute. Ele urmăresc doar descoperirea erorilor propriu-zise în datele inseşi, fără a se referi la condiţiile de lucru sau la precizia instrumentelor sau a tehnicilor utilizate. Prin schimbarea formei matematice ale ecuaţiilor de regresie, în scopul măririi sau al micşorării dispersiei sau a abaterii medii, teoretic, orice ipoteză poate fi demonstrată sau respinsă cu aceleaşi informaţii, dacă aceste forme de corelaţie nu se justifică din punct de vedere al procesului studiat, ci se lasă în voia unor operaţiuni matematice standard.

Programe și mai evoluate de prelucrare numerică a informațiilor experimentale utilizează limitele de încredere ca o parte intrinsecă a datelor. Ele pot fi introduse ca date inițiale, fie sub forma unor fracțiuni ale valorilor experimentale, fie individual, pentru fiecare valoare în parte. Astfel, cercetătorul ajunge să selecteze arbitrar limitele de încredere pentru datele sale, sau apelează la execuția unor experimente precise, calibrate.

Este evident un mod cu totul nou de abordare a realizării lucrărilor experimentale și a valorificării obiective, rapide și eficiente a rezultatelor acestora, care oferă în primul rînd argumente matematice și un suport real ipotezelor de cercetare, contribuind efectiv la eliminarea unor „informații-zgomot de fond", accelerînd progresul în acest domeniu.

4.1. Echipamente de analiză de proces

Automatizarea convențională a instalațiilor industriale a cuprins la început doar aparatura de măsură și control a unor mărimi fizice direct, ușor și simplu convertibile în semnale analogice: temperaturi, presiuni, debite, nivele.

În această perioadă, pe de o parte s-au neglijat variațiile de compoziție ale materiilor prime și s-au considerat variațiile de compoziție ale fluxurilor intermediare drept suficient de lente, pentru ca un control periodic de calitate să satisfacă necesitățile producției. Motivul principal a fost însă lipsa unor echipamente de analiză de proces de precizia și fiabilitatea necesară unei exploatări continue. Primele aparate de analiză se bazau pe proporționalitatea unei proprietăți electrice sau termice cu concentrația unui component major din gazul de analiză. Existau și cazuri speciale, în care separarea unui component în concentrații extrem de mici și determinarea lui cantitativă a fost posibilă datorită unor proprietăți magnetice, cum este cazul oxigenului.

Odată cu realizarea unor rezoluții acceptabile, și analizoarele spectrofotometrice au început să fie larg utilizate, însă de asemenea numai pentru determinarea cantitativă a unui compus sau a unei grupe funcționale caracteristice, care absorbea la lungimea de undă pentru care a fost calibrat aparatul. În timp ce determinarea cantitativă a unui component nu a mai constituit o problemă, dificultățile de a separa componenții unui amestec și de a determina cantitativ concentrația lor în acesta au persistat încă un timp.

Problemele nu erau legate propriu-zis de separarea componenților, ci de realizarea separării într-un timp util procesului și în automatizarea tuturor fazelor implicate în executarea continuă a operațiilor ciclice, cum sînt cele din cromatografie. Cu timpul, aceste echipamente de analiză de proces au devenit tot mai perfecționate, mai precise, mai compacte și mai fiabile, ceea ce a permis utilizarea lor ca elemente primare în bucle de reglare analogică. Din păcate însă, astfel de bucle uneori erau deosebit de complexe și schemele

clasice analogice nu permiteau o acordare perfectă a lor şi deci o funcţionare eficientă. Chiar şi în cazurile în care astfel de bucle lucrau efectiv în proces, reglarea oricum nu se putea face, decît în funcţie de o singură variabilă, care putea fi una sau alta din componenţii fluxului, în funcţie de opţiunea operatorului tehnolog, care comuta instrumentul de analiză pe unul din modurile de funcţionare.

De asemenea, fiind vorba de scheme analogice, ele erau uneori insuficient de precise şi nu puteau funcţiona decît în regim de reglare clasică, cu reacţie.

Paralel cu dezvoltarea aparaturii de analiză în flux, calculatoarele de proces au căpătat o importanţă tot mai mare. Scopul final al utilizării acestora presupunea însă algoritmi de reglare predictivă, fie pe baza unor cantităţi semnificative (debit gravimetric, entalpie etc.), fie pe baza unor algoritmi complecşi, uneori neliniari, de reglare. Este vorba fie de reglarea avansată (advanced control), fie de reglarea numerică directă (DDC).

Din nou, dificultatea cea mai mare a constat din lipsa unor date despre compoziţia fluxurilor, fără de care modelele matematice deveneau ineficiente. Deşi existau calculatoare în timp real, modelele de reglare care conţineau concentraţii determinate înainte cu cîteva ore, desigur că nu mai puteau fi considerate modele de reglare în timp real, iar în instalaţii cu dinamică ridicată astfel de reglări „optimizate" pot duce la catastrofe. Constructorii echipamentelor de analiză în flux au fost puşi astfel în faţa unei situaţii noi: necesitatea compatibilităţii instrumentelor analitice cu calculatoarele de proces.

Problema a fost desigur rapid rezolvată, însă în moduri diferite. Realizările cele mai semnificative sînt cele din domeniul cromatografelor de proces. În principiu, simbioza cromatograf-calculator a fost abordată în două direcţii principale:

a) *automatizarea completă a instrumentelor analitice şi simplificarea analizei*, în scopul reducerii timpului de analiză, prevăzînd totodată un sistem de semnale către calculator pentru citirea şi prelucrarea datelor de către acesta, şi

b) *simplificarea cromatografelor şi condiţionarea tuturor semnalelor caracteristice* pentru a putea fi citite şi interpretate de calculator.

În primul caz, cromatografele necesitau mai puţin timp din partea calculatorului, iar soft-ul necesar prelucrării datelor era mult mai simplu. Micşorarea timpului afectat de calculator cromatografului şi scurtarea duratei analizelor însemnau un avantaj primordial pentru calculatoarele de proces, destinate reglării complexe a instalaţiilor tehnologice.

În cel de-al doilea caz, calculatorul comandă elemente de execuţie de pe circuitele cromatografului, reglează temperaturi şi presiuni şi dispune în afara unei interfeţe de proces adecvate şi de un program special de calcul, cu o precizie foarte bună, a tuturor componenţilor cromatogramelor. Desigur că acest sistem de lucru a putut fi utilizat în laboratoarele analitice, dotate cu minicalculatoare, care nu mai aveau şi alte funcţiuni cu priorităţi mai înalte.

Pentru a realiza un compromis, în scopul obţinerii unor date analitice mai exacte, fără a solicita un timp prea mare din partea calculatorului, chiar în cazul existenţei a cîtorva zeci de cromatografe, s-a recurs la sistemele

ierarhice, foarte des utilizate. Ele se compun dintr-un calculator mic, de 8—16 K, dedicat exclusiv prelucrării semnalelor de la cromatografele de proces, cuplat la un calculator de proces, care preia datele, de acum în formă numerică, şi le utilizează în modelele de reglare ale instalaţiilor tehnologice. Calculatorul „dedicat" cromatografelor de proces devine unul din perifericele calculatorului de proces.

O aplicaţie de acest tip a fost realizată într-o instalaţie de fabricare a cumenului, în care analiza materiei prime şi a produselor de reacţie era de o importanţă deosebită [1], prin achiziţionarea unui cromatograf de proces pentru analiza continuă a impurităţilor din materia primă, şi a hidrocarburilor cu puncte de fierbere mai ridicate, în benzenul recirculat.

Un calculator Siemens-101, cu o unitate centrală cu o memorie de 4 K îndeplineşte funcţii foarte diferite. Astfel, el comandă ciclurile de calibrare, supraveghează temperatura din coloane şi reglează aerul de ardere din detector şi debitul de eluent. Un sistem de contacte produce întreruperi prioritare în calculator, care apelează rutine de alarmă. Testarea semnalelor analogice din cromatograf se face la intervale de ordinul fracţiunilor de secundă, programe speciale executînd funcţiile de integrare şi însumare a suprafeţelor, detectarea peak-urilor, ajustarea liniei de bază şi detectarea suprafeţelor suprapuse. Peak-urile nerezolvate sînt separate şi în cazuri dificile, cum sînt acelea date de amestecul de cumen, *n*-propilbenzen, terţbutilbenzen şi sec-butilbenzen.

Cel mai recent echipament de analiză cromatografică numerică este ce lansat de Beckman Instruments, în anul 1975. Practic, un astfel de echipament execută toate funcţiile programate ale cromatografelor convenţionale într-o unitate centrală de tip PDP-11/05 (produs de Digital Equipment Corp), extensibilă la 32 K, cu o viteză de calcul de 900 nsec pentru o citire/scriere în unitatea centrală, şi cu un timp mediu între două căderi (MTBF) calculat de 38 900 ore pentru procesorul central şi 82 309 ore pentru consola operatorului. Sistemul de multiplexare a semnalelor analogice şi conversia analog/numerică permite 10 citiri pe secundă de la fiecare detector.

Pentru astfel de aplicaţii se pot utiliza însă şi calculatoare care nu au fost construite special pentru prelucrarea datelor cromatografice, însă posedă programe speciale de aplicaţie pentru această funcţiune. Un algoritm specific acestor programe este destul de complex, deoarece este dificil de stabilit un model matematic, care să aproximeze toate tipurile de curbe, de mare diversitate ca formă şi mărime. În mod normal, prima porţiune a curbei poate fi considerată gaussiană, însă a doua jumătate poate fi gaussină, gaussiană-alungită, lorentziană sau în unele cazuri chiar liniară.

Cel mai simplu este de a presupune o formă gaussiană a curbelor şi a derivatelor lor (fig. 31) însă este necesar să se includă şi teste logice pentru identificarea unor curbe ne-gaussiene de forme foarte neregulate [2].

Spre deosebire de spectroscopia de masă şi cea de rezonanţă magnetică nucleară, tehnici de mediere a timpului nu sînt utilizabile în cromatografie pentru a îmbunătăţi rapoartele semnal-zgomot prin repetări multiple. Precizia soluţiilor integrate poate fi mărită prin utilizarea unui soft adecvat. În primul rînd, o creştere a preciziei se poate obţine, utilizînd pentru calcu-

lul derivatelor necesare stabilirii caracteristicilor curbei, o tehnică bazată pe interpolare polinominală prin metoda celor mai mici pătrate [3]. Prin selectarea a 13 puncte consecutive de măsură, derivata de ordinul întîi se calculează utilizînd o funcţie de circonvoluţie pătratică:

$$f' = 3(f_{10} - f_4) + 2(f_9 - f_5) - f_6 + f_8,$$

iar derivata de ordinul doi se calculează prin compararea derivatei de ordinul întîi în primele nouă puncte, cu derivata în următoarele nouă:

$$f'' = f'_{5-13} - f'_{1-9}$$

în ambele cazuri f_7 fiind punctul central.

Datele brute şi derivatele sînt atenuate exponenţial. În mod normal, aceste programe conţin şi constante pentru estimarea semnificaţiei unor decizii logice, importante în special la începutul curbei şi la punctul extrem al ei. De asemenea, instrucţiuni speciale elimină printr-o interpolare liniară, punctele singulare. Odată obţinută forma curbei, integrarea se poate efectua în moduri diferite. Precizia metodei creşte evident cu micşorarea incrementelor de timp, astfel, că erorile se pot neglija de pildă, de la cinci citiri pe secundă în sus. Aria utilă a curbei se obţine scăzînd apoi aria de sub linia de bază. În cazul unor suprafeţe suprapuse, rezolvarea se poate face prin cîteva metode, care de obicei cuprind toate situaţiile de interes practic industrial. S-au pus la punct numeroase metode matematice de determinare a suprafeţelor curbelor total sau parţial rezolvate [4], (fig. 32 *a*).

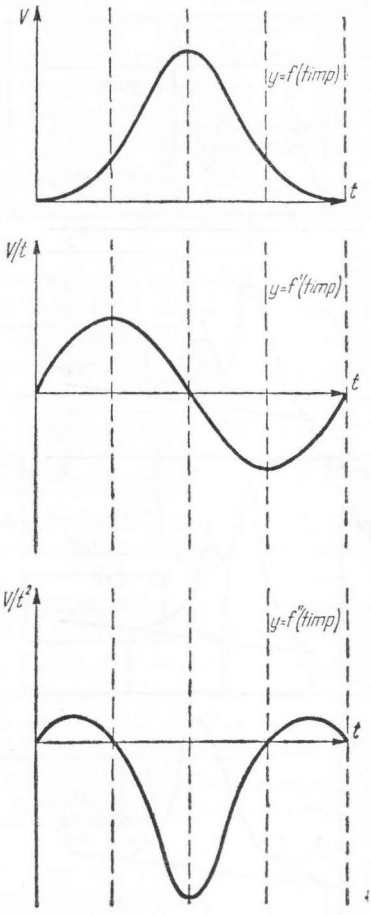


Fig. 31. Curba gaussiană şi derivatele ei.

Pentru a efectua integrarea, este necesară identificarea perechilor de valori tensiune-timp în punctele de start, de maxim, de stop şi de tangentă de la un start anterior. Punctul de start al integrării poate fi detectat ,matematic de pozitivarea derivatei de ordinul întîi sau negativarea şi pozitivarea succesivă a derivatei de ordinul doi. Testele pentru stabilirea acestor puncte caracteristice sînt redate în fig. 32.

O configuraţie tipică de *hard şi de soft* pentru astfel de echipamente este redată în fig. 33.

Deşi utilizate în aplicaţii industriale, aşa cum s-a arătat (în cazul existenţei unor sisteme ierarhice de calculatoare în timp real), acest mod de lucru este specific calculatoarelor din laboratoarele analitice şi va fi expus

mai pe larg la capitolul respectiv. De obicei însă, calculatoarele de proces nu utilizează programe de calcul ale cromatogramelor, deoarece nu au timp nici pentru o achiziție de date cromatografice în timp real și nici pentru prelucrarea lor. Mai există și un alt pericol însă. Achiziția de date nu ar pntea fi

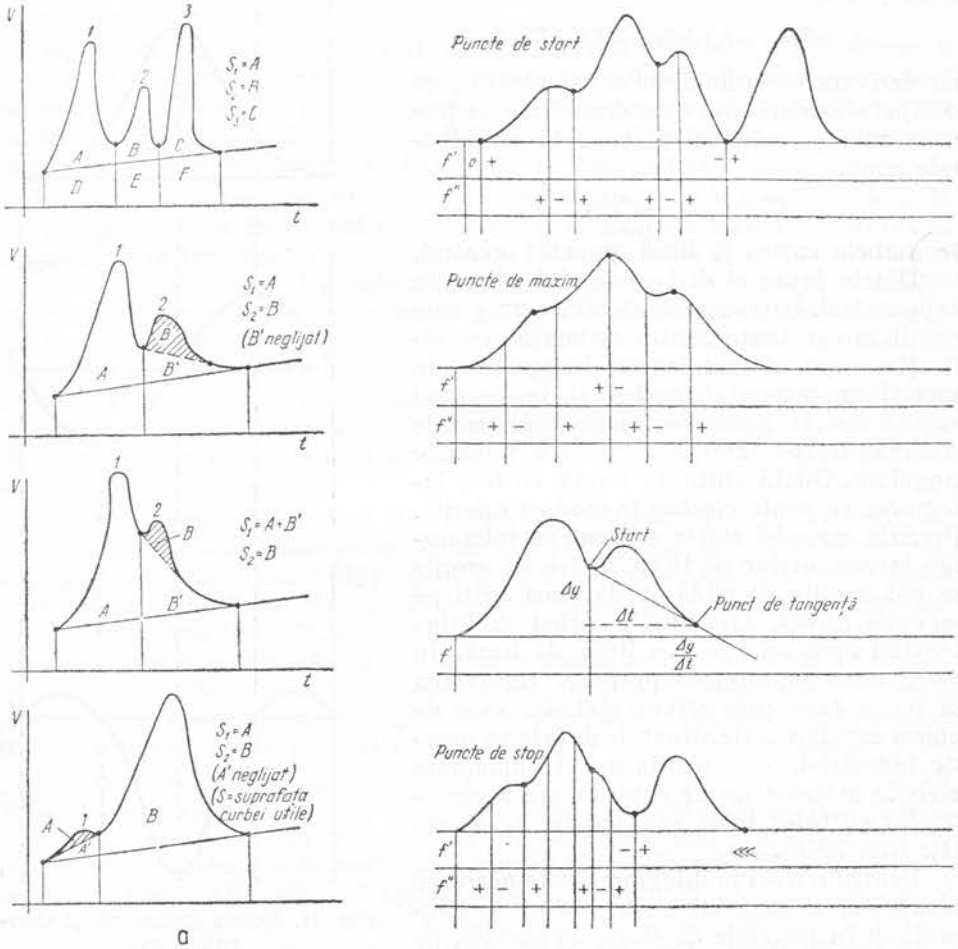


Fig. 32. Prelucrarea matematică a datelor cromatografice:
a — estimarea suprafețelor cromatogramelor; *b* — teste matematice de identificare a punctelor caracteristice ale curbelor cromatografice.

prelucrată decît pe un nivel de prioritate inferior, atît achiziției și prelucrării parametrilor de funcționare ai instalației și programelor speciale de alarmă, cît și programelor de calcul, la intervale de 1—2 secunde, a algoritmilor de reglare numerică.

Există evident o probabilitate destul de mare, ca semnalul analogic corespunzător unui punct al cromatogramei să nu poată fi citit, ceea ce ar duce evident la valori integrate eronate, avînd repercursiuni și asupra preciziei

modelelor. Din această cauză, cromatografele de proces sînt complet automatizate, în ceea ce privește colectarea probelor și programarea ciclurilor și prevăzute cu unități de memorie pentru reținerea valorilor corespunzătoare concentrațiilor componenților analizați. Un cromatograf de proces conține

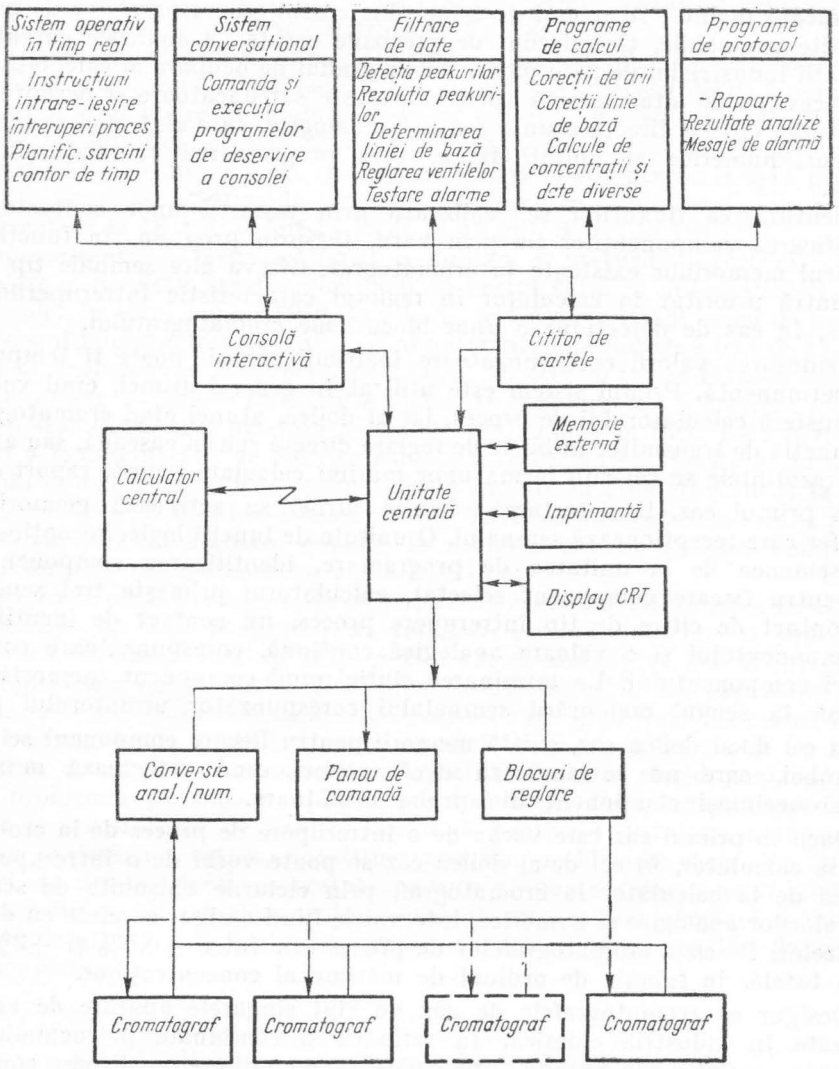


Fig. 33. Configurație hard și soft pentru sistem industrial calculator-cromatograf.

În mod obișnuit o unitate de programare, una de selectare automată a fluxurilor și un bloc de reglare și control al condițiilor de funcționare, deoarece calculatorul de proces nu îndeplinește funcțiunile acestora, din motivele amintite anterior.

Una din simplificările necesare în cazul cromatografelor de proces constă din faptul, că înălțimea peak-ului se consideră proporțională cu concentrația, deoarece nu este posibilă o integrare numerică a întregii suprafețe, cu corecțiile executate de cromatografele cuplate la calculatoare dedicate, în modurile arătate înainte. În scopul de a menține costul cromatografelor de proces în limite rezonabile, ținînd cont de preciziile cerute de analizele curente în instalații industriale, de pe o parte, iar de gradul de ocupare al calculatorului de proces, pe de alta, această aproximare este satisfăcătoare și permite calculatorului citirea directă a unor semnale analogice, care sînt apoi convertite în valori numerice și unități fizice, prin programarea calculatorului de proces.

Identificarea fluxurilor se realizează prin testarea unor contacte, iar identificarea componenților fie prin hard, fie prin program, în funcție de numărul memoriilor existente în cromatograf. Cîteva alte semnale tip contact intră prioritar în calculator în regimul caracteristic întreruperilor de proces, în caz de defecțiune a unor blocuri ale cromatografului.

Memorarea valorii corespunzătoare înălțimii curbei poate fi temporară sau permanentă. Primul sistem este utilizat în general atunci, cînd valorile se transferă calculatorului de proces, iar al doilea, atunci cînd cromatograful are funcția de transmiter în bucle de reglare directă sau în cascadă, sau atunci cînd rezultatele se cer sub forma unor mărimi calculate (sumă, raport etc.).

În primul caz, la detectarea vîrfului curbei se activează memoria de transfer care recepționează semnalul. O unitate de funcții logice recepționează de asemenea de la unitatea de programare, identificarea componenților, iar pentru fiecare component selectat, calculatorul primește trei semnale: un contact de citire de tip întrerupere proces, un contact de identificare a componentului și o valoare analogică continuă, corespunzătoare concentrației componentului. La terminarea eluției unui component memoria este ștearsă în scopul memorării semnalului corespunzător următorului peak.

În cel de-al doilea caz, există memorii pentru fiecare component selectat al probei, care nu se anulează decît atunci, cînd detectează maximul curbei aceluiași component din proba următoare.

Dacă în primul caz este vorba de o întrerupere de proces de la cromatograf la calculator, în cel de-al doilea caz se poate vorbi de o întrerupere de proces de la calculator la cromatograf, prin ciclurile obișnuite de scanare ale valorilor analogice și numerice, intervalele fiind desigur corelate cu durata analizelor. Precizia cromatografelor de proces este între $\pm 0{,}5\%$ și $\pm 2\%$ din scala totală, în funcție de ordinul de mărime al concentrațiilor.

Desigur că cromatografele de gaz nu sînt singurele aparate de analiză utilizate în industria chimică. În rafinării și combinate petrochimice de exemplu, se utilizează în mod curent pH-metre continue, analizoare continue de apă și acid clorhidric pentru detectarea lor în produse petroliere. Amestecurile de hidrocarburi lichide au fost caracterizate continuu cu ajutorul distilatoarelor de proces și al densimetrelor continue [5].

În industria anorganică, după primele analizoare de hidrogen, bioxid de carbon și oxigen și spectrometrele în IR pentru acetilenă sau oxid de carbon, au început să fie introduse și spectrometre de masă on-line [6].

În 1973 a apărut şi primul cromatograf de lichide destinat proceselor continue: Optichrom LC (Applied Automation Inc.) [7]. Durata analizei a fost redusă de la 4—8 ore necesare pe un aparat de laborator, la numai 10—60 minute. Cromatografele de acest tip au fost utilizate în instalaţiile de alchilare din Borger (Texas) şi de cracare catalitică, din Martinez (California) ale societăţii Phillipps Petroleum Co. [8].

Creşterea cheltuielilor întreprinderilor chimice pentru achiziţionarea analizoarelor continue a avut loc desigur, ca urmare a necesităţii de a exploata instalaţiile tehnologice la randamentele lor maxime, dar ea nu poate fi separată de accentuarea necesităţii de a alimenta calculatoarele de proces cu informaţii tot mai numeroase, mai semnificative şi mai precise despre proces. În S.U.A. de pildă, cheltuielile pentru achiziţionarea analizoarelor de proces au crescut de la 18 mil. dolari în 1960, la 46 mil. dolari în 1966 [9].

Concomitent s-a menţionat atît o dublare a preţurilor acestora, cît şi o dublare a ponderii acestor cheltuieli în costul total al automatizării convenţionale. În jurul anului 1970, în S.U.A., în timp ce ritmul anual de achiziţionare a utilajelor a fost de 9,8%, cel al automatizării globale a fost de 11,8%, iar cel al analizoarelor de proces, de 17,3%. În aceeaşi perioadă, prin înlocuirea circuitelor analogice cu circuite logice, se consemnează o creştere importantă a stabilităţii şi a preciziei aparatelor de analiză în flux. Este perioada de vîrf a teleprelucrării de date pe calculatoare de mare capacitate, cu acces multiplu şi este firesc, ca şi calculatoarele cuplate la cromatografe şi la alte analizoare să fie concepute corespunzător. În 1970 au existat în S.U.A. peste 100 000 de minicalculatoare cuplate la echipamente de analiză, legate în acelaşi timp la calculatoare cu acces multiplu.

Deşi unele concepte legate de organizarea sistemelor informatice integrate în industrie au fost perfecţionate, integrarea calculatoarelor în procesele de analiză, continuă într-un ritm şi mai rapid, similar cu cel al integrării lor în procesele de producţie din industrie chimică [10, 11, 12]. Este însă necesar să se menţioneze şi aici, că forma sub care se doreşte realizarea unor sisteme integrate de analiză şi calcul depinde în mare măsură atît de tipul aparatelor de analiză şi al calculatorului, cît şi de calea aleasă pentru rezolvarea problemei principale: optimizarea instalaţiei tehnologice. Aprecierea corectă a necesităţilor de analiză continuă pentru o instalaţie oarecare şi alegerea optimă a acestora, constituie una din problemele-cheie din cadrul analizei de sistem, deoarece costul acestora se poate ridica uneori pînă la jumătate din costul echipamentului de calcul, ceea ce face necesară o analiză deosebit de atentă a indicatorilor tehnico-economici ai unor astfel de investiţii complexe.

4.2. Utilizarea calculatoarelor în laboratoarele de cromatografie

Odată cu creşterea numărului de instalaţii tehnologice din marile întreprinderi din industria chimică şi petrochimică şi odată cu creşterea cerinţelor de reglare a acestora la nivelele de maximă eficienţă economică, au crescut

desigur și cerințele unui control de calitate la un nivel superior. Dacă personalul de analiză din aceste laboratoare ar trebui să crească proporțional cu numărul de analize solicitate, cu precizia solicitată și cu repetabilitatea mereu mai pretențioasă cerută, în curînd însăși eficiența laboratoarelor de analiză ar deveni discutabilă.

Mai mult decît atît, ar fi necesară și sporirea numărului de cromatografe, iar o pondere tot mai mare din timpul personalului le-ar avea lucrările de rutină. Există astăzi o varietate foarte mare de cromatografe, atît pentru lucrări de serie, cît și pentru analize speciale, necesare în activitatea de cercetare. Majoritatea lor sînt deosebit de perfecționate tehnic, selectînd automat probele, autocalibrîndu-se, afișînd numeric rezultatele analizoarelor, unele fiind dotate cu integratoare numerice și trasatoare de diagrame sau cu ieșiri pe bandă perforată.

Este ușor de văzut, că de la un număr oarecare de astfel de aparate în sus, este mult mai avantajoasă utilizarea unor echipamente complexe de analiză și prelucrare numerică a datelor. În mod obișnuit, la un calculator se pot cupla 20—30 de cromatografe de gaz (precum și alte tipuri de instrumente analitice), iar acesta execută în partiții de timp real funcțiunile tuturor blocurilor de *conversie analog/numerică*, integrarea, reglarea, calibrarea etc., care, în lipsa calculatorului, s-ar achiziționa de 20 sau 30 ori, adică pentru fiecare cromatograf în parte. În afară de acest avantaj material pe care îl constituie utilizarea unui calculator electronic, se elimină o serie de erori de operare și de calcul, crește viteza de analiză și de calcul și, implicit, oportunitatea și eficiența analizelor de gaze pentru conducerea instalației tehnologice. Personalul laboratoarelor este eliberat de un volum mare de muncă de rutină și de evidență, cum ar fi înregistrările analizelor, a timpilor, comutarea factorilor de sensibilitate, înregistrarea probei, al analizei, al timpilor de reținere și scrierea buletinelor de analiză.

Timpul rămas disponibil, personalul îl poate utiliza la completarea cunoștințelor profesionale, la rezolvarea unor probleme specifice serviciului, la prelucrări statistice de date sau pentru îmbunătățirea programelor calculatorului. O serie de prelucrări de date pot fi executate în regim off-line pe unele calculatoare care au o partiție de memorie în unitatea centrală, utilizabilă ca „background" și care posedă desigur un sistem operativ adecvat și un compilator de limbaj simbolic. Între cromatografia de serie și cea de cercetare există desigur mari deosebiri în ceea ce privește hard-ul, adică performanțele constructive ale aparatelor folosite, astfel că este de așteptat ca și soft-ul, adică modul de lucru programat prin calculator, să fie diferit.

Ca un prim exemplu, s-ar putea menționa deosebirea dintre intervalele de testare ale intrărilor analogice, care în lucrări de serie, pot fi de ordinul 0,1 secunde, în timp ce pentru analize destinate unor cercetări se impun citiri mult mai rapide, de ordinul a cîtorva milisecunde [13]. Un alt exemplu, de data aceasta ilustrînd o deosebire principală, este însăși finalitatea analizei. În cazul aplicațiilor industriale, cînd se cunosc exact speciile chimice din probele supuse analizei, calculatorul determină forma curbei, integrează suprafața, ținînd cont de corecția liniei de bază cum s-a arătat anterior, și în final, calculează concentrația componenților, utilizînd factorii de corecție depuși în memoria sa la proba de etalonare.

În analizele cu caracter de cercetare, se urmăreşte foarte intens evoluţia în timp a semnalelor de la detector, iar programele comandă de data aceasta memorarea perechilor semnal-timp în memoria calculatorului, împreună cu suprafeţele pe componenţi. Un număr dintre aceştia sînt de obicei necunoscuţi, iar identificarea lor ulterioară de către cercetător este posibilă, doar cunoscînd timpii de reţinere. Desigur că în laboratoare dotate corespunzător, există imense fişiere pe disc, care conţin un număr mare de timpi de reţinere pentru cei mai diverşi compuşi, astfel că pînă şi identificarea, adică, oarecum munca de cercetare, este preluată parţial de către calculator.

Trebuie totuşi subliniat, că scopurile prelucrării automate a datelor cromatografice sînt în primul rînd acelea, de a atenua erorile sistematice de calcul al analizelor şi de a reduce timpul şi efortul de execuţie al ciclurilor de analiză de la prelevarea probei pînă la emiterea buletinelor de analiză şi doar într-al doilea rînd, interpretarea unor cromatograme complexe care rămîne totuşi în mare măsură sarcina cercetătorului. În domeniul destul de recent al utilizării calculatoarelor electronice în cromatografie, încă se observă o oarecare confuzie, în legătură cu ceea ce se cere unui calculator. Într-adevăr, alternativele sînt deosebit de multiple, fiecare avînd avantaje şi dezavantaje inerente.

Au apărut, aşa cum s-a arătat, cromatografele cu un grad destul de mare de automatizare. Au urmat echipamentele de analiză cu *convertor analog/numeric* pentru afişarea datelor. Imediat au fost oferite integratoare electronice şi soluţii de cuplare la cromatografele existente. Este greu de apreciat succesiunea în timp a unor hibrizi, care nici nu mai pot fi definiţi exact: calculatoare-cromatograf sau cromatografe-calculator?

Cert este, că imediat după primele sisteme integrate au apărut calculatoare cuplabile la mai multe cromatografe, operînd cu sisteme cu partiţii de timp. Evoluţia a continuat şi pe alt plan, acela al calculatoarelor generale, care au fost prevăzute cu un soft special şi înglobate în sisteme integrate de analiză şi calcul. Din această direcţie au apărut minicalculatoarele pentru cromatografe, programabile de data aceasta, de către utilizator.

Extinderea utilizării echipamentelor de calcul în laboratoarele de cromatografie a dus în scurt timp la crearea unor servicii specializate pe lîngă principalii producători de aparatură de laborator, care elaborează soluţii de mărire a preciziei conversiei analog-numerice şi execută chiar interfaţa calculator-cromatograf, cu scopul evident de a găsi căile cele mai eficiente de cuplare la calculator şi a unor sisteme mai vechi de cromatografe [14]. Desigur că chiar şi aceste lucrări necesită o foarte bună cunoaştere a sistemelor existente, iar în cadrul unei analize de sistem, o serie de date specifice se cer foarte bine stabilite: domeniul şi tipul semnalelor analogice, frecvenţa medie a analizelor şi durata lor medie, precizia, reproductibilitatea şi rezoluţiile cerute etc. [15]. În 1974 mai existau foarte multe argumente atît în favoarea calculatoarelor programabile, cît şi în favoarea celor neprogramabile. Probabil însă, că opţiunea pentru un sistem sau altul se poate face doar specific pentru fiecare caz în parte, în funcţie de existenţa şi nivelul de pregătire al personalului de programare, de disponibilitatea unor alte calculatoare sau a unui acces la centre de calcul şi bineînţeles de performanţele aşteptate de la aceste echipamente complexe.

Unul din minicalculatoarele destinate prelucrării datelor cromatografice de gaz și de lichid este Autolab System IV [16], care permite conectarea a 8 cromatografe de laborator. Este un sistem tipic pentru echipamentele neprogramabile. Utilizînd tehnici de calcul numeric foarte precise la detectarea peak-urilor, corecția liniei de bază, rezolvarea curbelor suprapuse și integrarea suprafețelor ajustate, programele care se rulează fac parte din sistemul operativ al unității centrale. De asemenea, afișările sînt standardizate.

Uneori, programele de calcul ale curbelor cromatografice pot fi deosebit de complexe, deoarece acestea nu sînt nici pe departe curbe gaussiene simetrice [17]. Una din metodele care a fost utilizată în astfel de calcule este cea a momentelor statistice, $M(N)$ [18]. Primul moment statistic $M(1)$ este media aritmetică sau centrul de greutate al curbei. Dispersia este caracterizată de al doilea moment statistic $M(2)$:

$$M(N)=\frac{\sum_i x_i^N y_i}{\sum_i y_i}; \quad M(1)=\bar{x}; \quad M(2)=\sigma^2.$$

Momente superioare impare sînt măsuri ale asimetriei orizontale ale curbei, iar momente superioare pare, caracterizează asimetria verticală a curbei. Funcțiile adimensionale β_1 și β_2, funcții ale celui de-al treilea și al patrulea moment central definesc foarte bine forma curbei:

$$\beta_1=M(3)^2/M(2)^3;$$

$$\beta_2=M(4)/M(2)^2.$$

Alungirea, a, și excesul, e, derivați din β_1 și β_2, sînt două proprietăți de moment de asemeni foarte importante:

$$a=M(3)/M(2)^{3/2}$$

$$e=M(4)/M(2)^2-3$$

deoarece a este un indice al asimetriei orizontale a peak-ului, sau al formei alungite a curbei. Valoarea $e=(\beta_2-3)$ este negativă pentru curbe aplatizate față de curba gaussiană, și pozitivă, pentru curbe mai ascuțite decît acesta. Astfel de calcule complexe și foarte laborioase, dacă se ține cont că pentru o curbă se citesc în jur de 1 000 de valori, le efectuează, de pildă, echipamentul Hewlett Packard 700 care conține un calculator PDP-8 [19].

Spre deosebire de calculatoarele neprogramabile, cele programabile necesită mult mai multe cunoștințe de hard și de sistem din partea utilizatorilor, respectiv al programatorilor, deoarece acestea condiționează precizia finală a analizelor. Desigur că problemele alegerii unor interfețe la cromatograf și ale adaptării la blocurile de conversie analog/numerică nu sînt simple. În principiu, un sistem cromatograf-calculator programabil are configurația din fig. 34.

Semnalul tip tensiune de la electrometrul detectorului intră ca semnal analogic brut de nivel inferior într-un bloc de intrare și conversie analogic/numerică, la intervale cerute de un *ceas numeric* (timer) programabil. Împreună

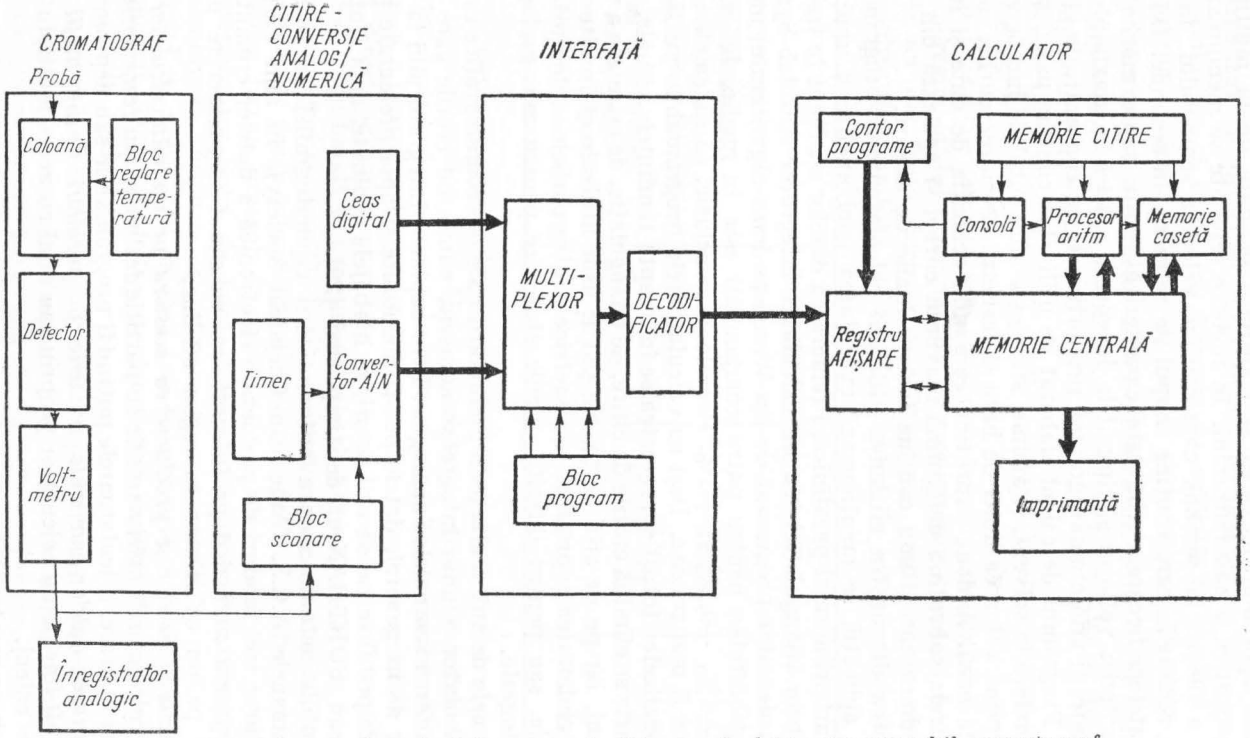


Fig. 34. Schema de principiu a unui sistem calculator programabil-cromatograf.

cu semnalul de timp, se formează un cuvînt într-un cod specific blocului, compus din tensiunea și timpul la preluarea semnalului. Sistemul operativ controlează apoi multiplexarea și transferul de date de la multiplexor în memoria-tampon a calculatorului. În registre separate se memorează partea întreagă a cuvîntului-semnal, care conține valoarea semnalului în milivolți și partea zecimală, care conține timpul de reținere, în secunde. După prelucrarea datelor, fiecare curbă este caracterizată prin șapte mărimi tipărite pe un periferic; voltajul și timpul la începerea eluției la maximul curbei și la terminare, și aria cromatogramei, proporțională cu concentrația etaloanelor utilizate. Programul de calcul elaborat de utilizator conține patru subrutine. Prima se referă la solvent, și anume, stabilește momentul de începere al analizei, determină valoarea liniei de bază și testează revenirea curbei solventului la linia de bază. A doua subrutină comandă achiziția de date și integrează ariile. A treia subrutină determină maximul curbei și apelează din nou subrutina a doua, iar ultima conține instrucțiunile de afișare.

Pentru a demonstra eficiența utilizării calculatoarelor programabile, în astfel de aplicații, se menționează executarea unei analize a unui amestec de hidrocarburi normal-parafinice. Prelucrarea datelor s-a făcut în trei moduri: manual (prin triangulație), cu un calculator integrator Autolab-System IV, și cu un calculator programat de tip Wang, pe baza algoritmului menționat. Reproductibilitatea pentru patru componenți este în medie, în ordinea de mai sus: $\pm 4\%$, $+0{,}2\%$ și $+5\%$. Rezultă în concluzie, că sistemele neprogramabile pot fi mai precise. Deși cu calculatoarele programabile nu se mărește precizia analizelor totuși spre acestea se îndreaptă tendințele actuale, deoarece pe de o parte se elimină erorile de citire, de triangulație, de estimare a vîrfurilor și de calcul, iar pe de altă parte, ele pot fi ușor utilizate și în alte aplicații, cum ar fi elaborarea expresiilor parametrice pentru curbele-etalon prin analiză de regresie, sau pentru diferite calcule statistice pentru mai multe analize și cromatografe.

O altă cale de automatizare a prelucrării datelor cromatografice este cuplarea la calculator a unui integrator numeric, eliminînd erorile care intervin în transmiterea semnalelor analogice. Prin cuplarea integratorului la un minicalculator de uz general, datele pot fi memorate și apoi prelucrate prin programe care pot fi scrise de utilizatori, în limbajele evoluate, cum sînt BASIC, FOCAL sau FORTRAN-ul de timp real [20].

Concepțiile actuale asupra automatizării cromatografiei au fost expuse la simpozioanele A.C.S. (American Chemical Society), în anii 1970—1972. S-au conturat trei moduri de prelucrare electronică a datelor cromatografice:

a) *integrarea numerică pe integratoare*, cu sau fără prelucrare ulterioară a datelor pe un calculator în regim off-line;

b) *colectarea datelor și prealucrarea acestora pe un minicalculator propriu sau pe un calculator de mărime medie* cu partiție *de timp și/sau de memorie*, comun mai multor aparate, calculatoarele putînd fi programabile sau neprogramabile;

c) *preluarea datelor convertite numeric pe purtători de informații și prelucrarea lor off-line* pe un calculator propriu sau unul cu acces multiplu dintr-un centru de calcul.

În timp ce pentru laboratoarele mari și noi, de obicei de la început se optează pentru soluția a doua, în cazul laboratoarelor mai vechi, mici sau

medii, însăși alegerea sistemului de prelucrare automată a datelor este într-un fel, o problemă de optimizare.

S-au analizat în principal, următoarele elemente:

— sensibilitatea și domeniul dinamic de achiziție a datelor;
— numărul analizelor zilnice, de rutină și de cercetare;
— formele uzuale ale curbelor și frecvența cazurilor de curbe nerezolvate;
— decalibrarea, condiționată de tipul aparatelor analitice și programarea temperaturii de lucru;
— volumul de calcul necesar pentru transformarea datelor în valori fizice corectate.

În anul 1971 s-au analizat unii indicatori tehnico-economici ai modurilor de lucru în regim off-line, comparativ cu prelucrarea manuală a datelor și, deși cifrele nu pot fi considerate de valabilitate generală, ele oferă totuși indicații asupra oportunității utilizării unui mod de lucru sau al altuia [21]:

	manual	on-line	off-line
precizie (reproductibilitate)	2—4%	0,4%	0,4%
cost unitar analiză	52 DM	3,2 DM	9,2 DM
economii raportate la metoda manuală	—	48,8%	42,8%
costul sistemului electronic	—	300 000 DM	22 000 DM
numărul de analize pentru egalarea costurilor raportate la metoda manuală		6 150	420

Într-una din aplicații se descrie un mod de prelucrare în regim off-line a datelor cromatografice [22]. Datele prelucrate de la un cromatograf cu programator și convertor numeric, la intervale de 0,2 sec. constau din valoarea semnalului și a timpului de reținere. Aceste date numerice se obțin printr-un perforator direct pe banda care este prelucrată pe un calculator CDC-6 600. Pe circa 360 m de bandă pot fi înregistrate datele a 30 de ore de funcționare ale unui cromatograf de gaze (3—4 zile de lucru). În cazul analizei unor esteri metilici ai acizilor grași, precizia analizei a fost de 5%. La început s-au executat 4 probe: hexan, stearat de metil, palmitat de metil și o probă blank, pentru determinarea liniei de bază, corespunzătoare solventului, respectiv, pentru memorarea timpilor de reținere ai componenților puri.

Programul de prelucrare creează trei fișiere: primul pentru datele citite de la votmetrul digital, al doilea, pentru timpii fiecărei citiri și unul în care se depun datele prelucrate.

Astfel, o probă efectuată din 30 000 de puncte citite necesită 90 000 de cuvinte în memoria centrală. Programul de estimare a formei curbelor nu ține cont de „umerele" curbelor sau de curbele suprapuse.

Desigur că performanțele analizelor și ale calculelor depind în mare măsură de perfecțiunea programelor de prelucrare. Prin prelucrarea datelor cromato-

grafice pe un calculator IBM-1800 la BASF s-au menționat realizări interesante [23]. Astfel, reproductibilitatea a putut fi îmbunătățită de la $\pm 1\%$ la $\pm 0{,}1\%$, iar erorile sistematice provenite în special din suprapunerea curbelor au putut fi reduse de la 10% la 1%.

Calculatoarele individuale și cele integrate au fost utilizate cu succes în domenii speciale ale cromatografiei, din care unele se vor exemplifica în continuare. În 1970 s-a descris aplicarea prelucrării electronice a datelor în cromatografia de gaze cu trasori radioactivi [24]. În aceste determinări, atomii marcați duc la bifurcații ale curbelor compușilor și sînt necesare metode analitice care dau rezoluții înalte și sensibilități foarte bune. Datele rezultate de la un spectrometru cu scintilație care contorizează atomii marcați radioactiv, împreună cu datele digitale care descriu curba conductivității termice, rezultate de la detectorul cromatografului, s-au obținut pe benzi perforate care s-au prelucrat apoi pe un calculator IBM-1130. Acesta reconstituie curba normalizată a conductivității termice. Pentru individualizarea contorizărilor pe izotopi, se rezolvă un sistem de ecuații liniare și se reprezintă grafic curbele normalizate pentru izotopii individuali.

În studiile cinetice pe cromatografe, din coeficienții seriilor Fourier prin care s-au aproximat curbele cromatografice s-au putut calcula pe un IBM-360/75, constantele de viteză, de echilibru și de transport, caracteristice reacțiilor studiate [25].

Probleme deosebite s-au rezolvat în cromatografia lichidelor. Deși cunoscută de peste 60 de ani, pînă acum cîțiva ani, analizele de acest tip nu au putut fi complet automatizate din cauza unor dificultăți tehnice legate de detectoare, coloane și pompe. Odată cu realizarea unor detectoare perfecționate, cum sînt cele fotometrice în UV și IR, cele refractometrice diferențiale, cele prin microabsorbție, conductivitate ionică sau ionizare în flacără, s-au obținut semnalele foarte precise, care au putut fi convertite în mărimi numerice și introduse, în scopul prelucrării lor, în calculatoarele electronice integrate. Un astfel de echipament contorizează și timpii de reținere, programînd apoi execuția și calculul analizei. Se menționează în 1971 un echipament Varian Aerograph 4120-5, cu care analiza hidrocarburilor saturate monoaromatice și diaromatice dintr-o benzină durează 6 minute [26].

Echipamente hibride *analizor-calculator* de această factură s-au utilizat în analiza oxizilor anorganici de tipul zeoliților și al aluminei, sau în domeniul fabricării antidăunătorilor și al detergenților.

Precizia tot mai mare solicitată pentru analiza fracțiunilor petroliere, pe de o parte, iar pe de alta, rapiditatea și reproductibilitatea mare, necesară conducerii on-line a proceselor de prelucrare din industria petrolieră și cea petrochimică cu ajutorul calculatoarelor în timp real au dus la modificarea metodelor clasice de determinare a distribuției intervalelor de distilare. Metoda ASTM s-a dovedit a fi insuficient de precisă, iar metoda TBP prea costisitoare și de durată mare, astfel, că în 1970 s-a pus la punct o nouă metodă, bazată pe tehnica cromatografică. Sistemul cromatograf-calculator Hewlett-Packard 7600/A prelucrează un program complex, începînd cu măsurarea și injectarea probelor, programarea încălzirii cuptorului și al răcirii consecutive, pînă la executarea, repetarea și calculul analizelor

și imprimarea rezultatelor, care cuprind toate datele curbelor și distribuția punctelor de fierbere [27].

În același domeniu, al analizei amestecurilor de hidrocarburi, s-a pus la punct și un analizor automat de PNA care lucrează pe principiul cromatografiei. Aparatul se compune dintr-un analizor Becker, cuplat cu un calculator numeric programat, care reglează viteza gazului purtător în coloanele polare și nepolare, deconectează coloana cu site moleculare pentru a preveni intrarea hidrocarburilor aromatice, controlează timpul de încălzire al vasului de captare a componenților și reglează regimul de încălzire și răcire al coloanei cu site moleculare [28]. Acest tip de analiză prezintă o importanță deosebită în procesele de cracare cu abur, în care raportul izoparafinelor normale și aromatice determină randamentul potențial al cracării în olefine inferioare.

Desigur că necesitatea obținerii datelor analitice sub formă numerică și prelucrarea lor matematică pe echipamente electronice, devine cu atît mai imperioasă, cu cît gradul de complexitate al instrumentelor analitice este mai mare. Din acest punct de vedere era de așteptat, ca și datele de la cromatografia de gelpermeație să fie prelucrate pe calculator. Într-o aplicație datînd din 1971 s-a utilizat un calculator Nuclear Data 7700 System, conceput special pentru utilizări în laboratoare [29]. Cromatografia de gelpermeație este o analiză tipică de experiment de durată, cu viteză mică necesară la citirea datelor.

Din acest motiv, cromatograful poate genera o bandă perforată cu datele analitice care apoi se prelucrează *off-line* pe calculator. În varianta *on-line*, o consolă cu tastatură permite programarea analizei, în funcție de tipul solicitat. Această tehnică se utilizează în mod curent la determinarea distribuției maselor moleculare a polimerilor comerciali. Semnalele de ieșire din cromatograf corespund valorilor concentrație — timp la intervale fixe de volume de eluție. Prin reducerea datelor este necesar calculul masei moleculare al compusului eluat în fiecare interval, calculul masei moleculare medii a polimerului și trasarea curbei normalizate, de exemplu sub forma: fracții de greutate — masă moleculară. Din viteza de curgere a probei prin coloană, rezultă o frecvență de digitalizare în jur de 1 la 15 secunde.

Chimistul poate stabili prin intermediul consolei limitele domeniilor de masă moleculară sau a *c o u n t*-urilor de eluție minime și maxime, între care să se efectueze calculele. Curbele de calibrare obținute prin analiza unor polimeri standard pe coloane diferite, sînt memorate de asemenea pe o bandă, sub formă parametrică, de obicei o regresie polinominală de ordinul IV. Datele experimentale sînt transformate dintr-o axă cu scală de timp, într-o axă de volume de eluție, corectîndu-se orice variație de debit și a liniei de bază, obținînd în final o curbă de concentrație/volum de eluție. Cu aceste date se calculează masele moleculare gravimetrice și numerice, media și distribuția sau polidispersia maselor moleculare, precum și caracteristicile curbei de distribuție, cum ar fi primele momente statistice ale aceste iamăsuri ale asimetriei orizontale și verticale. Pe un trasor $X-Y$, cuplat la procesorul central, se poate trasa variația concentrației fracțiilor cromatografice, în funcție de logaritmul maselor moleculare, atît sub formă integrală cît și diferențială.

4.3. Aplicații ale calculatoarelor în spectroscopie

Încă de acum două decenii, toate lucrările importante de spectroscopie au inclus aplicații pe calculatoare electronice, ceea ce confirmă faptul că, așa cum s-a întîmplat în alte domenii ale analizei și cercetării chimice și fizico-chimice, acestea și-au adus și în acest domeniu, un aport substanțial. Parțial, aceste succese au fost condiționate și de progresele semnificative realizate în concepția și construcția echipamentelor, care au făcut calculele inabordabile manual, la preciziile solicitate. Tehnicile de lucru cu rază dublă, la temperaturi joase sau în fază de vapori au necesitat rezoluții tot mai mari, ceea ce nu s-a putut realiza, decît incluzînd în calculele obișnuite, și informații suplimentare, furnizate de aparat, prin semnale analogice suplimentare.

În spectroscopie, calculatoarele electronice îndeplinesc în principiu exact aceleași funcțiuni, pe care le îndeplinesc marile calculatoare electronice în aplicații industriale. Și aici, aplicațiile pot fi clasificate în prelucrări de date în regim independent de sistem (off-line) și în regim dependent de sistem (on-line). Există însă două deosebiri caracteristice, fară de aplicațiile industriale.

În primul rînd echipamentele de prelucrare a datelor în timp real au în spectroscopie o pondere mai mare față de cele off-line, decît în alte aplicații, deoarece practic, în marea majoritate a cazurilor, instrumentele analitice și calculatorul electronic constituie un sistem integrat, unitar similar, de fapt și cu sistemele de cromatografie, spectrometrie de masă, difractometrie și altele. Principalele funcțiuni în timp real ale calculatorului sînt cele legate de achiziția datelor, prelucrarea lor programată și comanda unor elemente ale instrumentului, precum și, desigur, afișarea rezultatelor și memorarea lor opțională în cazul în care urmează a se face prelucrări ulterioare de date.

Prelucrările de date independente de sistem se referă în principal la organizarea, reactualizarea și exploatarea bazelor de date pe calculatoare mari cu acces multiplu, dar și la calcule statistice, cum sînt analizele de regresie și dispersionale, sau calcule de cinetică chimică.

A doua caracteristică a aplicațiilor calculatoarelor în spectroscopie este de fapt o caracteristică a aplicațiilor generale de laborator ale acestora și se referă la modurile de lucru hibride. Este vorba de achiziția de date în timp real sub formă digitalizată, transmiterea lor prin purtători de informații și prelucrarea lor pe calculator, off-line.

Acest sistem de lucru evident nu poate fi aplicat decît rareori în prelucrarea datelor din procese chimice, deoarece pe de o parte, numărul variabilelor este în mod normal de sute de ori mai mare decît în procesele analitice, iar pe de altă parte, cheltuielile pentru interfață de proces și conversie analog/numerică ar fi nerentabile. În schimb, azi se poate afirma, că practic nici nu se mai produc instrumente spectroscopice fără afișare numerică a datelor, ceea ce înseamnă că ele sînt dotate cu convertoare, chiar dacă nu sînt destinate special cuplării cu calculatoarele electronice sau cu echipamente de codificare-perforare sau de memorare pe benzi magnetice ale datelor [30].

Se observă deci o întrepătrundere deosebit de avansată, chiar şi în acest domeniu relativ îngust de aplicaţie, a multor probleme specifice atît electronicii, cît şi chimiei fizice, programării sistemelor operative, matematicii şi tehnicilor de lucru cu bazele de date. Din nou se confirmă importanţa deosebită a analizei de sistem fără de care, o eficienţă economică ale acestor aplicaţii — scopul final al tuturor implementărilor de calculatoare electronice — nu poate fi în nici un caz estimată în mod corespunzător. Principalele probleme legate de cuplarea aparatelor de analiză la calculatoare şi de prelucrarea electronică a datelor vor fi exemplificate în continuare prin descrierea sumară a fluxului de informaţii într-un sistem integrat.

La Universitatea Brown (S.U.A.), s-a cuplat un spectrofotometru de tip Phoenix, cu un calculator programabil Wang-700 [31]. Prin intermediul unui bloc de control, de fapt o interfaţă instrument-calculator, se selectează canalul programat al multiplexorului de citire a semnalelor analogice provenind din spectrofotometru. Tot sub controlul sistemului operativ se execută conversia analog/numerică, iar datele sînt transferate în memoria calculatorului. În funcţie de tipul multiplexorului şi de numărul de semnale de la un analizor, se pot cupla mai multe spectrofotometre la acelaşi calculator. Explorarea lungimilor de undă se face tot sub comanda calculatorului, care generează impulsuri de acţionare a unui micromotor pas cu pas.

Aspectele programării prelucrărilor matematice sînt mult mai complexe, aceste programe conţinînd algoritmi bazaţi pe metoda abaterii pătratice minime, pe programarea liniară şi, în ultimul timp, şi pe metoda dispersiei caracteristice minime [32].

Primele algoritme de calcul pentru obţinerea unor informaţii mai ample cu privire la poziţia exactă a curbelor individuale şi spectre complexe datează din anii 1968—1970 [33, 3]: Ajungînd la un grad avansat de complexitate şi la o utilizare foarte largă, aceste programe sînt comercializate sub forma unor pachete standard, chiar de către furnizorii echipamentelor de calcul [34].

Într-o lucrare fundamentală de spectroscopie aplicată s-au trecut în revistă principalele utilizări ale metodelor matematice în acest domeniu [35]. În condiţiile analitice dificile, în care nu se pot mări, prin metode convenţionale rapoartele semnal/zgomot, prin ajustarea curbelor, utilizînd o metodă de minimizare a abaterilor pătratice, efectele zgomotelor de fond pot fi în mare parte eliminate:

Spre deosebire de cromatografie, în spectroscopie nu interesează de fapt forma curbelor şi deci nici coeficienţii polinoamelor de regresie, ci valoarea cît mai corectă a valorii centrale pentru un anumit număr de măsurători: Printr-o metodă de convoluţie, prin prelucrarea unor perechi de valori *lungime de undă—transmitanţă*, prelucrate de calculator în timp real, este posibilă reproducerea unor benzi de absorbţie, care ar fi trecut neobservate la evaluarea vizuală a spectrului, din cauza dispersiei mari a punctelor în domeniul respectiv al lungimii de undă. Poziţia benzilor se determină prin testarea schimbării semnului derivatei de ordinul întîi, iar absorbţia şi transmiterea se stabilesc prin determinarea maximului real al curbelor, tot printr-o tehnică de minimizare a abaterilor pătratice,

Dar calculatorul poate efectua mult mai mult decît o simplă reducere a datelor prin determinarea poziţiilor şi intensităţilor benzilor. Astfel de pildă,

utilizînd un algoritm de deconvoluţie, se ajustează curbele foarte înguste sau cele „turtite" în urma efectului lărgirii finite a fantei. Benzile suprapuse, slab rezolvate, pot fi determinate precis cu ajutorul unor programe speciale de asimilare a curbelor experimentale cu funcţii de tip Gauss, Lorentz sau Voigt.

În spectrofotometria cantitativă, tehnicile de regresie pentru exprimarea parametrică a curbelor-etalon, au fost de asemenea mult utilizate. Pentru analiza amestecurilor, s-a utilizat chiar programarea liniară, calculatorul selectînd punctele de precizie maximă, atunci cînd componenţii acestor amestecuri posedă spectre foarte asemănătoare. S-au „construit" chiar spectre artificiale pentru amestecuri, prin sinteza unor spectre ale compuşilor puri. Ajustarea pînă la concordanţa maximă cu spectrele experimentale s-a făcut prin aplicarea succesivă a unor corecţii matematice.

În studiile de spectrometrie diferenţială, lucrul cu cuve de referinţă este uneori foarte dificil, în aparate cu fascicul dublu. În asemenea cazuri, calculatorul poate şterge efectiv din spectrul complex, benzile solventului de pildă şi permite astfel studiul interacţiunii *solvent-dizolvat* sau *gaz-diluant*, în condiţii ideale.

În cazul analizei unor probe cu grosimi diferite, programe speciale de calcul efectuează corecţia spectrelor pentru rezoluţia finită a aparatului, conversia în absorbanţă şi memorarea pe bandă magnetică a datelor. Din astfel de fişiere de spectre la care are acces unitatea centrală a unui calculator care comandă printre alte periferice şi un trasor electronic, se pot reproduce spectre sub formă grafică, în scopul comparării lor cu spectre cunoscute.

Abordarea prelucrării numerice a datelor permite de asemenea, aplicarea unor corecţii ale aparatelor şi calculul coeficienţilor de extincţie molară, din etaloanele memorate tot în fişiere pe discuri sau benzi. Pentru viitorul apropiat se prevede un mod cu totul nou de abordare al utilizării spectrofotometrelor. Prin executarea zilnică a unor spectre-test şi compararea lor automată cu cel memorat în calculator, se vor putea urmări abaterile de presizie ale aparatelor. În funcţie de corecţiile necesare de abscisă şi de ordonată, ce vor ajusta toate spectrele executate în ziua respectivă de lucru.

Prelucrarea pe calculator a datelor din analiza spectrofotometrică optică de emisie s-a realizat şi în laboratoarele specializate din metalurgie.

În scopul evaluării cineticii unor reacţii biochimice din date de spectrofotometrie de relaxaţie chimică, s-a utilizat de asemenea un calculator electronic [36]. Sistemele integrate AEI (Scientific Apparatus Ltd.) lucrează cu un sistem complet de reglare în timp real a proceselor din spectroscopie electronică [37]. S-au construit şi sisteme de achiziţie numerică a datelor pentru spectrometrele de fluorescenţă [38].

În ceea ce priveşte crearea şi exploatarea bazelor de date, aşa numitele „biblioteci de spectre" oferă atît posibilitatea de regăsire a unor spectre cunoscute, cît şi cea de identificare rapidă a unor spectre necunoscute.

Primul sistem de codificare a fost conceput de circa două decenii şi realizat de Kuentzel, cu ajutorul unor cartele perforate de tip IBM [39]. Sistemul a fost adoptat şi de ASTM. În 1964 au existat peste 64 000 de cartele cuprinzînd toate caracteristicile spectrale ale moleculelor pentru majoritatea

spectrelor publicate. În prima perioadă, sortarea cartelelor s-a făcut mecanic. Se eliminau succesiv cartelele care cuprindeau moleculele care nu erau prezente în spectrul identificat. Ulterior s-au elaborat programe pentru regăsirea spectrelor pe calculator, conținînd instrucțiuni logice pentru regăsirea benzilor. Cartelele de date, respectiv, indexul de spectre au fost întocmite de WYANDOTTE CHEM. CORP. după standardele ASTM și conțin în ultimele coloane, codul colecției de spectre care a constituit sursa [40].

În anul 1968, existau deja 90 000 de cartele de date pentru spectre IR, iar pentru utilizarea acestora, la Dow Chemical Co. a fost programat un calculator IBM-1130 pentru cercetarea fișierelor de date IR create pe o unitate de trei discuri magnetice [41]. Caracteristic în această aplicație este faptul că, spre deosebire de altele, unde s-au utilizat alte tipuri de calculatoare (IBM-1401 și Honeywell-400), care lucrau cu fișiere pe benzi magnetice, explorarea avînd o durată mare (viteza a fost de pînă la 2 200 de spectre standard pe secundă), în acest caz, programul de exploatare, scris în ASSEMBLER și necesitînd circa 7 K cuvinte, a fost adaptat la un fișier de discuri. La generarea fișierului, datele spectrale de pe o cartelă au fost condensate în 10 cuvinte de cîte 16 *biți* constînd din unele coduri ASTM, date fizice despre elementele și grupurile funcționale cuprinse pe cartele și 6 domenii ale benzilor de absorbție, între 5,5 și 15,0 μ.

Cererea de regăsire se poate formula simplu chiar de către chimist, printr-o consolă cu claviatură alfanumerică, iar explorarea întregului fișier durează circa 90 de secunde. Programul operează cu instrucțiuni logice de tip „*ȘI*" și „*SAU EXCLUSIV*".

4.4. Aplicații în determinări analitice diverse

Poate cele mai răspîndite aplicații ale calculatorului electronic în prelucrarea datelor analitice, după cromatografie și spectrofotometrie, sînt cele din domeniul spetrometriei de masă. În acest caz, calculatorul trebuie să rezolve patru probleme principale. calculul concentrației, al masei, al presiunii de vapori și determinarea tipului liniei spectrale prin analiza formală a curbei [42].

Integrarea analogică a curbelor timp-concentrație nu satisface cerințele actuale, deoarece consumă timp. De asemenea, semnalele sînt slabe, perturbate de zgomote, iar liniile de bază sînt, în majoritatea cazurilor, deplasate. Într-una din aplicații, semnalele analogice amplificate sînt convertite în semnale numerice și introduse în memoria unui minicalculator PDP-8/L de 4 K [43]. Integrarea s-a făcut prin însumarea semnalelor digitale cu o frecvență de una la 1 milisecundă, durata totală de integrare a unei curbe fiind între 3 și 5 minute. S-au obținut rapoarte semnal/zgomot considerabil îmbunătățite și date finale mult mai precise. Consola cu claviatură permite un acces direct la unitatea centrală și este utilizată pentru introducerea calibrărilor și a corecțiilor de presiune atmosferică și de temperatură ambiantă.

Și în acest domeniu, la început datele s-au cules pe bandă perforată, reducînd astfel, prin prelucrarea electronică a acestora, timpul de calcul de la 3 zile-om la circa 5 minute [24].

Desigur că progresele nu s-au lăsat așteptate, iar astăzi, echipamente-electronice din ultima generație, cum este de pildă PDP-11/20, au preluat toate funcțiunile de achiziție, reducere și prelucrare a datelor, precum și funcțiuni de reglare în timp real ale spectroscoapelor de masă moderne, cum sînt cele cu sisteme de detecție prin ionizare în flacără [44, 45].

Minicalculatoare foarte flexibile, cu interfețe-standard adaptabile, cuplate la periferice (imprimante, console de afișare cu tub catodic etc.) s-au cuplat și cu spectrometre Raman cu laser. Un astfel de sistem complex este Spex-Ramalog, construit în 1973, în care unitatea centrală comandă în timp real toate funcțiunile spectrometrului, prelucrează datele și memorează caracteristicile spectrelor necesare identificării lor [46]. Există astăzi o gamă largă de instrumente analitice „computerizate" și în spectrometria de rezonanță magnetică nucleară. Pentru calculul analizelor de spectroscopie Fourier sau NMR-CW, Nicolet Instr. Corp. a construit un calculator care efectuează o transformată Fourier de 4 000 de puncte, în mai puțin de 20 de secunde [37].

Există și programe foarte vaste de prelucrări off-line ale datelor NMR, destinate utilizării prin acces multiplu, pe calculatoare mari. Unul dintre aceste programe calculează energiile de tranziție (pozițiile de benzi) și intensitățile, pornind de la deplasări chimice și constante de cuplare presupuse, pe care le ajustează apoi, pentru a estima cel mai concordant set de observații [47]. Datele inițiale, care se introduc în calculator prin intermediul cartelelor perforate sînt: *numărul nucleelor cu spin* —1/2, domeniul de frecvență al tranzițiilor care se studiază, energia de tranziție minimă semnificativă, varietatea izotopică a fiecărui nucleu și un set de deplasări chimice și de constante de cuplare, exprimate în unități de măsură de frecvență. Indispensabile au devenit calculatoarele în prelucrarea datelor de la instrumente analitice care utilizează tehnici combinate, puse la punct începînd din anul 1957.

Ca metodă de separare, cromatografia a fost utilizată în primul rînd ca mijloc de analiză cantitativă pentru amestecuri de gaze, de obicei cunoscuți calitativ.

Spectrofotometria și spectrometria de masă sînt în schimb metode analitice în primul rînd calitative și ca atare, mai des utilizate în lucrările de cercetare, decît în cele de rutină. Pentru a îmbina performanțele cantitative și calitative ale celor două metode, s-au pus la punct instrumentele de laborator combinate, constînd din cromatografe de gaz (GC) și spectrometre în IR (IR) sau spectrometre de masă (MS).

În afara aspectelor abordate anterior în analizele individuale ale aplicațiilor pe fiecare din aceste aparate, o importanță deosebită are corelarea în timp a maximului curbei cromatografice, proporțională în majoritatea cazurilor, cu concentrația unui compus oarecare, cu lungimea de undă a maximului curbei de transmitanță în IR sau a curbei MS, caracteristică grupei funcționale prezente în compusul eluat [48]. Ca atare, calculatorul îndeplinește în acest caz, funcțiunile de reglare în timp real ale celor două instrumente conectate, stabilește maximul peak-ului de emisie și îi asignează o lungime de undă

corectată, identifică grupa funcțională sau elementul, prin compararea acesteia cu date din fișierul de spectre și calculează concentrația exactă a componenților probei, prin calculul programat al suprafețelor ajustate ale curbelor cromatografice.

Sistemele integrate calculator-GC-IR și calculator-GC-MS au devenit astfel echipamente deosebit de eficiente de analiză completă a compușilor chimici, atît în laboratoarele tehnologice, cît și în cele de cercetare fundamentală. Unul din aceste sisteme combinate analitice și de prelucrare electronică a datelor este sistemul Digilab, avînd ca unitate centrală procesoare de tip PDP [49].

În analizele GC/IR se lucrează cu precizii mai bune de 0,1 cm^{-3}, prin explorareascalei de frecvență prin laser. În laboratoarele de analiză s-au utilizat începînd din anul 1973, aparatele Du Pont Instr. Sistem 211 —490 dotate cu unități de calcul pentru determinarea urmelor de barbiturice [50]. Alte echipamente dotate cu calculatoare sînt aparatele GC/MS Finnigan 6000 [51] și cele construite de Bendix Vacuum Ltd. [52]. Ele se caracterizează prin efectuarea în timp real a conducerii analizelor și prelucrării datelor, dispunînd de o serie de periferice de afișare vizuală și de editare rapidă a datelor [53].

În ultimii cîțiva ani, analiza elementară cu raze X a înregistrat și ea progrese remarcabile, atît datorită perfecționării tehnice a aparatelor, cît și datorită dotării lor cu minicalculatoare pentru prelucrarea datelor în timp real [54]. Cel mai răspîndit tip de aparat de analiză a fost spectometrul de fluorescență cu raze X, cuplat la un calculator programat pentru detectarea maximelor curbelor, prelucrarea datelor și editarea sub formă numerică a rezultatelor. În analize cantitative foarte precise ale elementelor în soluții, s-a lucrat de exemplu, cu probe-etalon trecute succesiv de trei ori prin aparat, după care s-a analizat eșantionul de analiză. Programul de prelucrare on-line a datelor, scris în FORTRAN II pentru un calculator Philips PR-8000 de 4 K, cuplat direct la spectrometru, calculează curba de etalonare pentru fiecare etalon:

$$t^2_i = y_i A - t_i B + t_i y_i C$$

unde:

t_i este cantitatea de element i într-un gram de soluție;

$y_i = f(t_i)$;

determinînd prin regresie, coeficienții A, B, și C ai curbelor de etalonare.

Compoziția eșantionului de probă este calculată de fiecare dată față de curba etalon [55]. Totuși aceste aparate nu au corespuns integral cerințelor de analiză, din cauza necesității unor generatoare de raze X foarte puternice, din cauza sistemelor de goniometre și datorită instabilității lor electrice și mecanice.

Odată cu apariția noilor detectoare de raze X cu semiconductoare și a perfecționării interferențelor la calculatoarele electronice, s-au construit sisteme de analiză complet automatizate, utilizînd tehnici de dispersie a energiei. Unitatea centrală comandă poziționarea probelor, reglează timpul de iradiere, determină intensitățile corespunzătoare elementelor din probă, aplică corec-

țiile impuse și afișează rezultatele, fie pe un osciloscop, fie pe o imprimantă, fie pe un trasator de diagramă X—Y. La un echipament de acest tip, Quanta/Metrix, o analiză completă a 12 probe cu 10 elemente durează mai puțin de o oră [56]. La analiza aerului poluat cu particole solide sau a apei impurificate cu metale grele, s-a utilizat un spectrometru X cu dispersie de energie, de tip Northern Scientific, NS-880 [57].

Unitatea centrală a putut fi cuplată la mai multe spectrometre, executînd în timp real contorizarea exactă a razelor X caracteristice, prin integrarea curbelor spectrale și scăderea spațiilor libere ale spectrului, aplicînd corecții pentru interferențe, iar în final, convertind intensitățile specifice ale razelor X, în concentrațiile elementelor.

S-au construit și sisteme digitale pentru controlul pozițiilor goniometrice și achiziția de date în timp real pentru difractometre cu raze X [58]. Printre primele aplicații menționate de acest fel este cea de la, Harwell (ANGLIA) din 1967, unde s-a utilizat un calculator ARCH-9000 pentru controlul unor difractometre cu raze X, și cea din RFG, din 1969, unde s-a optat pentru echipamente Siemens-304 [59]. S-a menționat de asemenea, utilizarea unor unități centrale PDP-8 de către constructori de echipamente de analiză cromatografică (Rank Precision Ind.), aceștia din urmă elaborînd în aceste cazuri integral software-ul aplicației [66].

Aplicații numeroase ale calculatoarelor electronice s-au menționat în laboratoarele de electrochimie. Prelucrările de date *off-line* au fost desigur utilizate în primul rînd pentru rezolvarea unor probleme de calcul deosebit de complexe, cum ar fi ecuațiile de continuitate în electroforeza de hîrtie [61]. Cele mai importante aplicații în timp real datează din anul 1966, cînd s-au obținut date deosebit de precise cu rezoluții rapide de timp, de ordinul 50 μ secunde, în domenii dinamice largi, de ordinul a 5 decade în cadrul aceluiași experiment [62]. Un an mai tîrziu, s-au abordat și studii cronocoulometrice pe echipamente analitice cu minicalculatoare integrate [63].

S-a menționat de asemenea, utilizarea unui calculator *on-line* pentru prelucrarea datelor în polarografia diferențială [64]. Este vorba de un calculator PDP-8/s de 4 K cuvinte de 12 *biți*, cuplat la un polarograf, construit de Lawrence Radiation Laboratory. În prima etapă s-au conceput echipamentele de cuplare și conversie și programele de prelucrare a datelor, atît pentru analize de serie, cît și pentru lucrări științifice fundamentale, urmărind în final utilizarea unui calculator mai mare cu acces multiplu. Programele au permis achiziția și memorarea a 500 de date în precizie dublă, precum și operațiile de adunare, mediere, stabilirea poziției peak-urilor și normalizarea curbelor. S-au diagnosticat zgomotele de fond și curbele lățite, și s-au tipărit rezultatele finale. Programul, ocupînd 1,4 K, a permis schimbarea on-line a 12 parametrii, printre care numărul de repetări ale analizei, numărul ciclurilor pentru care se dorește medierea, și limitele minime ale valorilor curentului sau ale potențialului, sub care se neglijează peak-ul.

Alte aplicații în timp real s-au menționat în măsurătorile rapide din electrochimia de relaxație și la transpunerea numerică ajustată a curbelor obținute [65], în controlul direct și modificarea on-line a experimentelor de

polarografie cu electrod staţionar [66] şi a celor de oxidare anodică [67].

Din aceste cîteva exemple se observă uşor, că dotarea laboratoarelor de analiză fizico-chimică cu calculatoare electronice a devenit o realitate şi în laboratoarele mari un mod de lucru cu eficienţă sporită nu mai este posibil fără aceste echipamente. Pentru viitor se prevede, în orice caz, o creştere importantă a implementărilor de echipamente electronice de calcul şi în aceste domenii de activitate, mai mult, se observă chiar specializarea atît din punct de vedere hard, cît şi soft a echipamentelor, pe domenii mai înguste, specifice.

Pentru laboratoarele de cercetare se vor perfecţiona echipamentele integrate de analiză şi calcul, practic fiecare instrument mai complex, modern, conţinînd, încă de pe acum, o unitate centrală, periferice de afişare, de tipărire şi unităţi de memorie externă. Evoluţia aceasta este şi va fi favorizată în continuare, de compactizarea modulelor de memorie şi mărirea fiabilităţii sistemelor de calcul. În laboratoare industriale foarte mari de control curent al calităţii, dotarea cu calculatoare va continua pe linia echipamentelor mai mari, programabile, cu partiţie de timp şi de memorie, destinate achiziţiei şi prelucrării datelor, precum şi reglării directe a unui număr mare de aparate de acelaşi tip sau de tipuri diferite, în funcţie de mărimea interferenţei şi capacitatea memoriei.

Viitorul marilor laboratoare uzinale este prefigurat azi, de implementările actuale ale unor foarte eficiente sisteme ierarhice de prelucrare automată a datelor. Acestea constituie soluţia optimă, acolo unde se execută un număr mare de analize de rutină de diversitate mare şi unde întreprinderea de producţie dispune de un calculator central puternic, cu acces multiplu şi fişiere vaste pentru baza de date. Desigur că acest mod de lucru va revoluţiona întreaga organizare a laboratoarelor mari, atît din întreprinderile de producţie, cît şi din institutele de cercetare şi de învăţămînt, necesitînd chiar o reconsiderare, din punct de vedere psihologic şi economic, a activităţii de analiză şi cercetare.

4.5. Sisteme informaţionale integrate în laboratoare

Ultimul deceniu a marcat progrese deosebit de importante în dezvoltarea tehnicilor analitice, atît din punct de vedere al principiilor fizico-chimice de separare, analiză şi detecţie a compuşilor organici, cît şi din cel al preciziei şi performanţelor aparatelor. Însă, în perioada în care au apărut problemele noi de obţinere şi valorificare a datelor analitice, care necesitau rezolvări rapide şi eficiente, calculatoarele compacte şi de înaltă performanţă nu ajunseseră încă la maturitate, iar costurile lor se menţineau încă foarte mari. Nici analiştii de sistem nu dispuneau încă de toate criteriile bine fundamentate, care să le permită o estimare pe baze reale, a posibilităţilor de implementare şi de utilizare ale calculatoarelor, precum şi a eficienţei economice a unor aplicaţii de acest gen.

O parte din problemele legate de perfecționarea condițiilor de operare și prelucrare a datelor s-au rezolvat cu ajutorul automatizării și cu ajutorul unor dispozitive auxiliare, cum ar fi integratoarele analogice și dispozitivele de tipărire și afișare. În curînd însă a apărut o problemă nouă: în loc de a elibera o parte din personal de anumite sarcini, chimiștii-analiști centralizau datele, le interpretau și în plus, se cerea o întreținere și o supraveghere mai intensă, pentru asigurarea validității datelor. S-a recunoscut astfel că productivitatea muncii lor era mult inferioară vitezei de lucru a aparatelor, iar ritmul analizelor trebuia redus, pentru a putea ține pasul cu prelucrarea datelor [68].

Paralel cu aceste cerințe cu caracter cantitativ, au crescut și cele calitative. S-au lărgit domeniile dinamice de măsurare, se solicitau rezoluții superioare, iar numărul mare de analize necesita o scurtare esențială a ciclurilor de analiză și calcul al rezultatelor. Calculatorul a fost din nou cheia de rezolvare a acestor probleme. Mai mult decît a fi oportune și eficiente, calculatoarele au devenit, în aplicațiile largi din domeniul chimiei analitice, chiar indispensabile. S-a demonstrat acest lucru, deloc exagerat, comparînd volumul și viteza fluxurilor de informații cu capacitățile de recepție ale omului [69].

Ochiul uman percepe imaginea optică mobilă, pe un ecran de televizor de pildă, în circa 400 000 de puncte în cel mult 250 de trepte de luminozitate diferențiate (echivalent cu 8 biți), iar modificări ale imaginii pot fi percepute cu viteza maximă de 60 ori/secundă, ceea ce înseamnă un flux informațional maxim perceptibil vizual de $400\,000 \times 8 \times 60 \approx 2 \times 10^8$ baud (biți/secundă). Capacitatea de prelucrare a informațiilor transmise la creier, este însă mult mai mică, doar de circa 3×10^6 baud.

Fluxul informațional acustic, perceput de om este și mai redus, circa 5×10^1, urechea umană deosebind doar circa 80 de trepte de intensitate și circa 850 de înălțimi de ton. Fluxurile informaționale perceptibile prin senzorii de miros și gust sînt doar de 10—100 baud, respectiv 10 baud. Deci datele primare recepționate pentru o prelucrare conștientă nu depășesc 10^9 baud, din care în ciclul gîndirii, o *memorie temporară cu ciclu scurt*, de circa 10 secunde, pot fi prelucrate cel mult 100 baud, iar din aceste circa 25 baud se reține într-o *memorie de ciclu lung*. După un timp totuși relativ scurt, și aceste memorii se *șterg* datorită fenomenului autoprotectiv de uitare.

Informațiile alfanumerice constituie fluxuri foarte condensate, un cuvînt din șase litere constituind circa 1 200 biți. Timpul de memorare, de comparație cu modelul memorat și de recunoaștere a cuvîntului global și a semnificației lui, limitează desigur fluxul informațional perceptibil. Performanțele comparative ale omului și ale calculatorului sînt redate în continuare:

	Om	Calculator
Capacitate de calcul	12 baud	10^7 adunări/sec
Capacitate de scriere	16 baud	4 000 semne/sec
Relația de costuri la același efort de calcul	1	4×10^{-5}

Se redau de asemeni și dimensiunile fluxurilor informaționale de la principalele instrumente de analiză [70]:

	Flux informațional (bit/sec)	Timp de transfer (min)
GC (după integrarea analogică)	32	0,05
GC (on-line, 30 componente, 20 min. 10 puncte/sec)	160	2
IR (4 000—400 cm^{-1})	160	1
MS (rezoluție joasă, 20 sec)	8 000	0,25
MS (rezoluție înaltă, 5 min)	50 000	1,6
GC/MS (10 componente, 2 sec/comp.)	160 000	2,5

Desigur că aparatele analitice sînt foarte diverse, nu numai în ceea ce privește fluxul informațional, ci și sub alte aspecte, cum ar fi varietatea analizelor executate și deci, a programelor necesare prelucrării automate a datelor, sau tipurile și caracteristicile semnalelor de ieșire ale aparatelor. Pe de altă parte și calculatoarele sînt de tipuri diverse și în cursul evoluției sistemelor de prelucrare automată a datelor s-au conturat mai multe sisteme de lucru specifice laboratoarelor analitice (fig. 35).

Cel mai simplu și cel mai general mod de prelucrare automată a datelor în regim off-line presupune conversia manuală a diagramelor trasate analogic, în date numerice, perforarea manuală a acestora pe cartele sau pe bandă și rularea lor, pe baza unui program scris în prealabil, pe un calculator de uz general (fig. 35, *a*).

Un mod de lucru ceva mai evoluat, care scurtează circuitul informațional, presupune introducerea datelor direct prin intermediul unei mașini de scris on-line, amplasată fie în centrul de calcul, fie ca terminal, în laboratorul analitic (fig. 35, b).

Instrumentele moderne, care dispun de convertoare analog/numerice pot furniza datele direct pe cartele sau benzi magnetice sau benzi perforate, care se pot apoi introduce direct în periferiсele de citire ale calculatorului de uz general (fig. 35. c).

Se elimină astfel, o serie de erori atît de citire, cît și de conversie și de perforare, reducînd și mai mult timpul total de analiză și prelucrare a datelor.

Un salt considerabil s-a marcat prin cuplarea on-line a calculatorului la instrumentele de analiză. Funcțiile de colectare, prelucrare, memorare și afișare a datelor, cît și cele de reglare directă în timp real pot fi realizate de minicalculatoare *dedicate*, care execută aceste funcțiuni exclusiv prin sistemul lor de operare (fig. 39, d).

În cazul în care se utilizează un calculator universal de capacitate medie, cu un sistem operativ cu partiții de timp sau multiprogramare și cu o memorie centrală suficient de mare pentru compilatoarele limbajelor simbolice evoluate, deci programabile de personalul utilizatorilor, acesta poate executa funcții similare pentru un număr mare de aparate de analiză (fig. 35, e).

Pentru prelucrarea datelor de la un număr foarte mare de echipamente de analiză, se utilizează calculatoare medii, ca sateliți în sistemul ierarhic, pentru funcții de reglare și de concentrare a informațiilor, prelucrarea finală a datelor făcîndu-se pe un calculator de capacitate mare, cu acces multiplu (fig. 35 f). Se poate observa ușor, că rezultă de asemenea un număr mare de combinații posibile de sisteme de prelucrare automată a datelor, independente de sistem sau

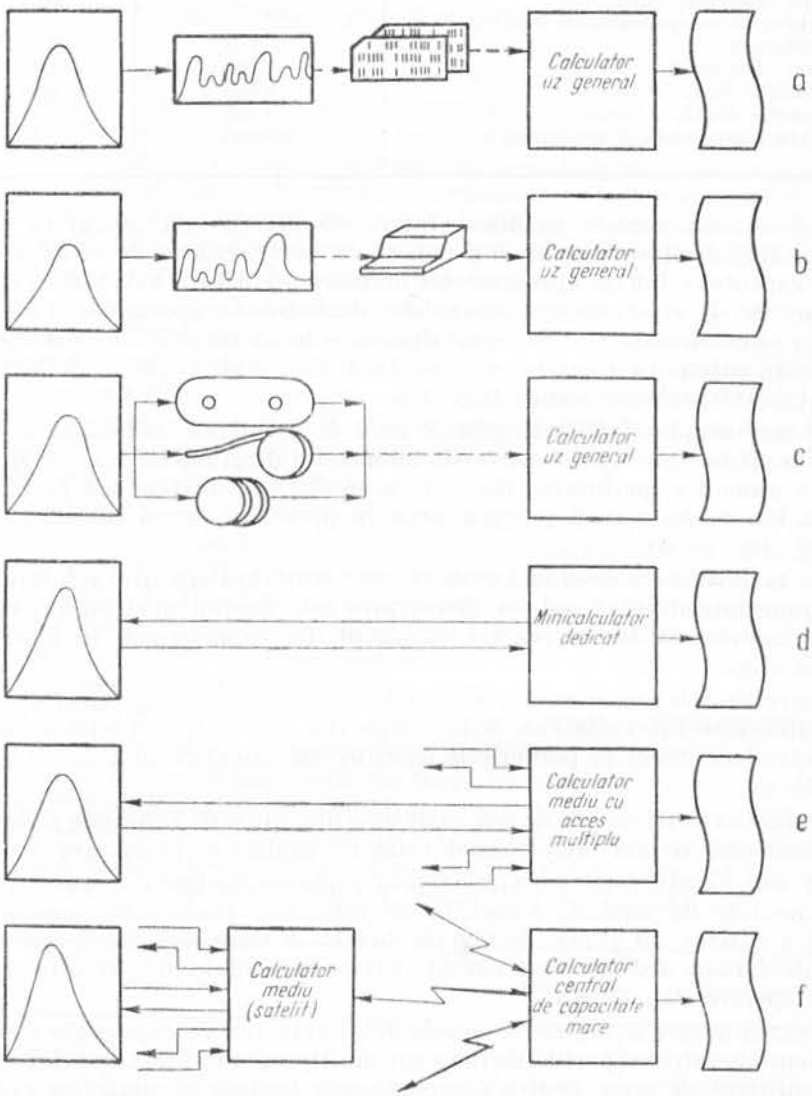


Fig. 35. Sisteme de prelucrare automată a datelor în laboratoarele analitice.

în timp real, în funcție de dotarea laboratoarelor și a centrului de calcul al întreprinderii. Sistemele ierarhice pot avea pînă la patru nivele, așa cum se va arăta mai departe.

Deși ordinea sistemelor amintite evoluează de la simplu la complex, de la simplu la foarte eficient, paradoxal, cheltuielile implicate nu variază în toate cazurile de la avantajos la costisitor. Din acest motiv, nici nu se poate opta pentru un sistem sau altul, cînd se are în vedere dotarea unor centre de analiză cu calculatoare, fără un studiu foarte atent al sistemelor existente în laboratoare și în întreaga întreprindere. De o importanță cu totul deosebit este analiza necesarului de programe, costul pachetelor-standard de programe de aplicație și posibilitățile de analiză-programare ale personalului disponibil în laboratoare și în centrul de calcul, pentru elaborarea programelor de aplicații proprii.

Pentru a ilustra modul în care se abordează implementarea unor echipamente de calcul în laboratoare, precum și concluziile la care se poate ajunge, de la caz la caz, se vor descrie cîteva acțiuni de acest gen. Diversitatea de păreri, de opțiuni și de realizări practice confirmă, în orice caz, necesitatea de a acorda o mare atenție analizei de sistem, deoarece aceste activități pot fi deosebit de flexibile și eficiente economic, dacă se descoperă și se utilizează cît mai deplin capacitatea și performanțele echipamentelor de calcul.

La *Conferința de chimie analitică și spectroscopie aplicată*, de la Cleveland, din 1972, s-a arătat soluția optimă pentru un institut de cercetare [71]. S-a considerat că în laboratoarele institutului se efectuează calcule mult prea simple pentru a justifica achiziționarea unui calculator electronic de dimensiuni medii sau mari, dar totuși prea laborioase, pentru a fi rezolvate pe calculatoarele de birou. Pe de altă parte, cheltuielile de timp și de bani ar fi prohibitive, dacă s-ar trimite datele la un centru de calcul exterior pentru prelucrare.

S-a preferat dotarea laboratoarelor cu minicalculatoare programabile, cu 4 sau 8 K în memoria centrală, dar care pot deveni sisteme puternice de calcul, avînd un disc de 64 K. Au existat o serie de aparate analitice cu ieșirea datelor pe bandă perforată, astfel că a existat și o compatibilitate cu perifericele de citire ale minicalculatoarelor. Programele de prelucrare automată a datelor sînt fie memorate pe disc, fie introduse pe bandă perforată, odată cu seturile de date. S-au enumerat și cîteva aplicații programate pe aceste minicalculatoare, legate de calculul unor separări prin distilare și a ecuațiilor Nernst pentru procesele electrolitice. Expresiile parametrice ale curbelor de distribuție a punctelor de fierbere ale hidrocarburilor petroliere s-au estimat prin regresii polinominale de ordinul cinci.

La aceeași *conferință* s-au expus și bazele unei metodologii sistematice pentru elaborarea analizelor de sistem, avînd drept scop implementarea unor calculatoare în timp real în laboratoare [72]. Se recomandă divizarea proiectelor de automatizare în patru etape bine definite și rezolvate într-o secvență logică: definirea sistemului, specificațiile sistemului, proiectarea funcțională și proiectarea implementării (fig. 36).

Scopul primei etape este acela de a defini sistemul de baze reciproc acceptate, atît de conducerea instituției și a laboratorului, cît și de personalul de

analiză și de utilizatorii finali ai rezultatelor. Se definesc obiectivele noului sistem de lucru, cît și restricțiile impuse. Specificațiile sistemului vor trebui să fie normate și ele cuprind intrări (semnalele sau energiile care stimulează un răspuns în cadrul sistemului), ieșiri (semnalele care rezultă din semnalele de intrare) și funcțiile de transfer (relațiile de calcul dintre intrări și ieșiri).

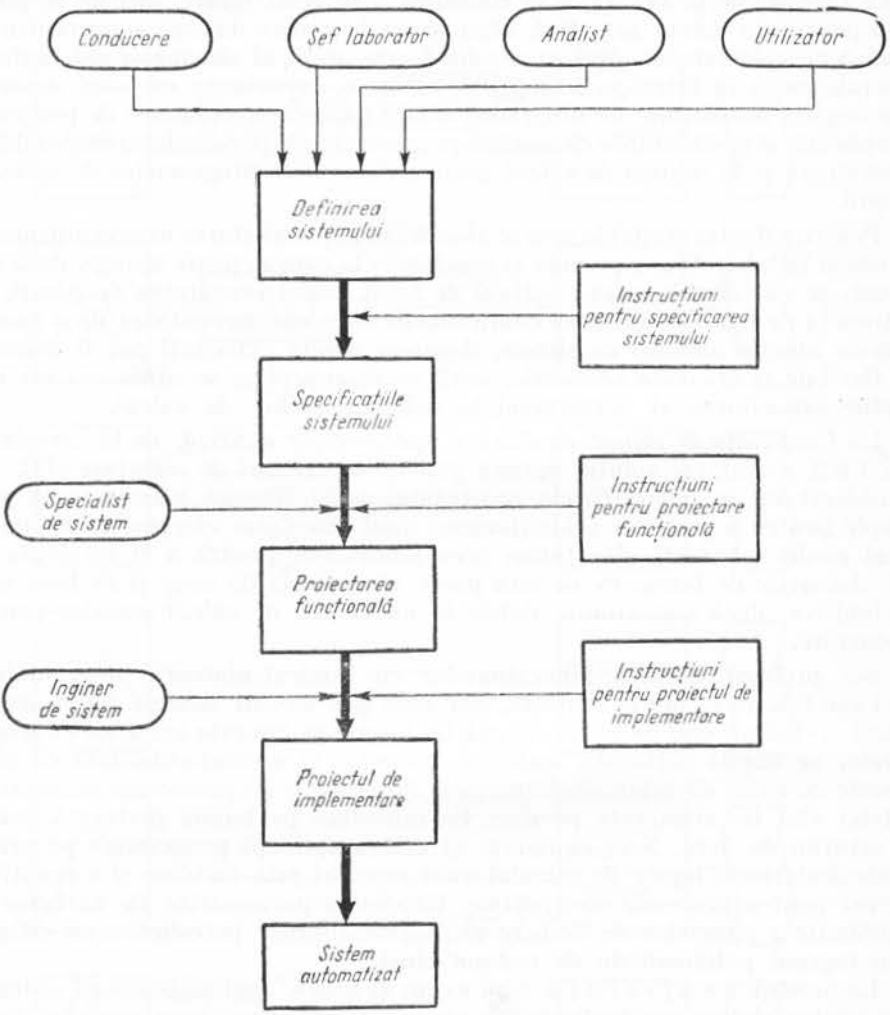


Fig. 36. Schema de organizare a realizării proiectelor de automatizare a laboratoarelor analitice.

Pentru un echipament GC/MS specificațiile cuprind de pildă, lista și descrierea tuturor semnalelor de intrare și tipul semnalelor (forma semnalelor analitice, rezoluția, frecvența maximă utilă, nivelele de tensiune, zgomotele, deplasările, domeniile dinamice disponibile). Pentru un astfel de echipament, proiectul

funcțional cuprinde operațiunile din fig. 37. Este evident că abordarea profundă și sistematică a acestor activități mărește șansele ca în final, proiectul să aibă succes.

În cadrul Universității din Purdue (S.U.A.) o aplicație astfel abordată a dus în final la crearea unui puternic sistem ierarhic de calculatoare [73].

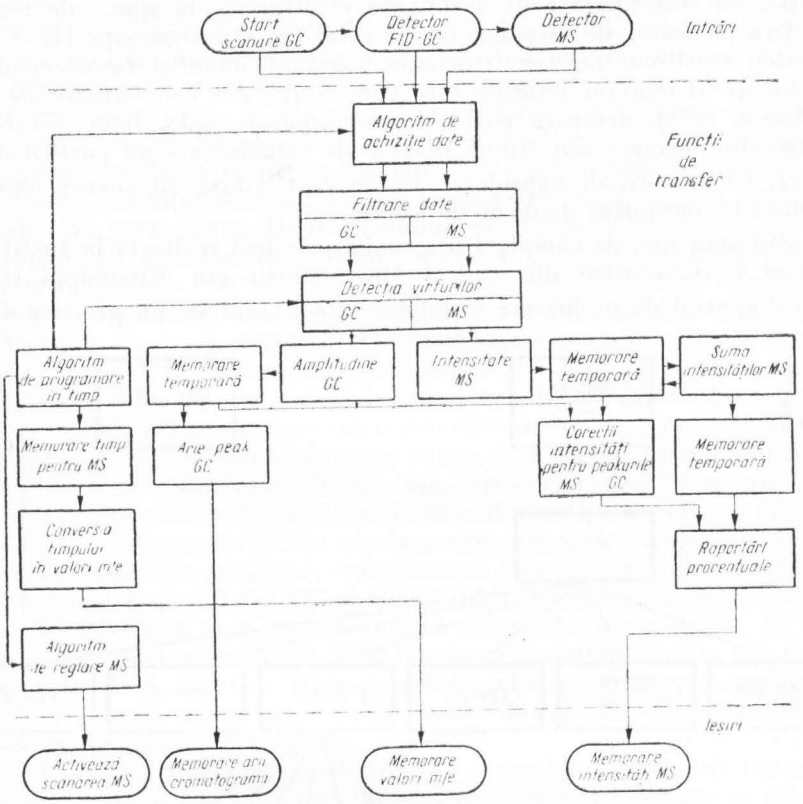


Fig. 37. Schema proiectului funcțional pentru realizarea unui sistem computerizat GC/MS.

La nivelul superior a sistemului se află un calculator PDP-11/45, care permite accesul concomitent de la aparatele de analiză amplasate în 16 laboratoare. Un calculator mai mic, tot PDP-11/45, îndeplinește funcțiile unui concentrator de date. Două laboratoare mai sînt dotate cu cîte un satelit PDP-11 *s*, coconectate bidirecțional la calculatorul central. Concentratorul de date este programat pentru a executa, cu priorități descrescătoare, achiziția de date, transferul acestora în calculatorul central, comunicația prin cablu cu un calculator de uz general, un CDC-6500 și, în final, tipărirea datelor. Echipamentul analitic cu cel mai mare flux informațional a fost un GC/MS care a furnizat max. 2 500 de cuvinte/secundă și 100 000 de cuvinte pe zi, în medie.

Semnificativ în această aplicație este faptul, că de la început dotarea laboratoarelor universitare s-a conceput ca o acțiune planificată, urmînd ca ea să fie extinsă și în laboratoarele de neurofiziologie, de cercetare a proprietăților lemnului, de hidrologie și de climatologie.

Etape similare de proiectare au fost parcurse și la Universitatea din Oregon [74]. Echipamentele analitice care s-au cuplat la calculatoare în această aplicație, au fost aparate de rezonanță electronică de spin, de rezonanță magnetică nucleară, de dispersie optică rotativă, spectroscoape IR, UV-VIS, MS, microdensitometre, spectroscoape Laser—Raman și fotoelectronice, și altele. Baza sistemului ierarhic este constituită din calculatoare de același tip, Varian 620/i, dedicate exclusiv unor aparate individuale. Nivelele superioare sînt formate din tipuri diverse de calculatoare cu partiții de timp (fig. 42). Utilizatorii au considerat că au fost atinse cu succes obiectivele formulate la începutul analizei de sistem.

O altă aplicație, de complexitate similară, a fost realizată la Institutul de Cercetări Farmaceutice din cadrul Universității din Mississippi (S.U.A.). Sistemul central de prelucrare a datelor este format de un *procesor dual*, un

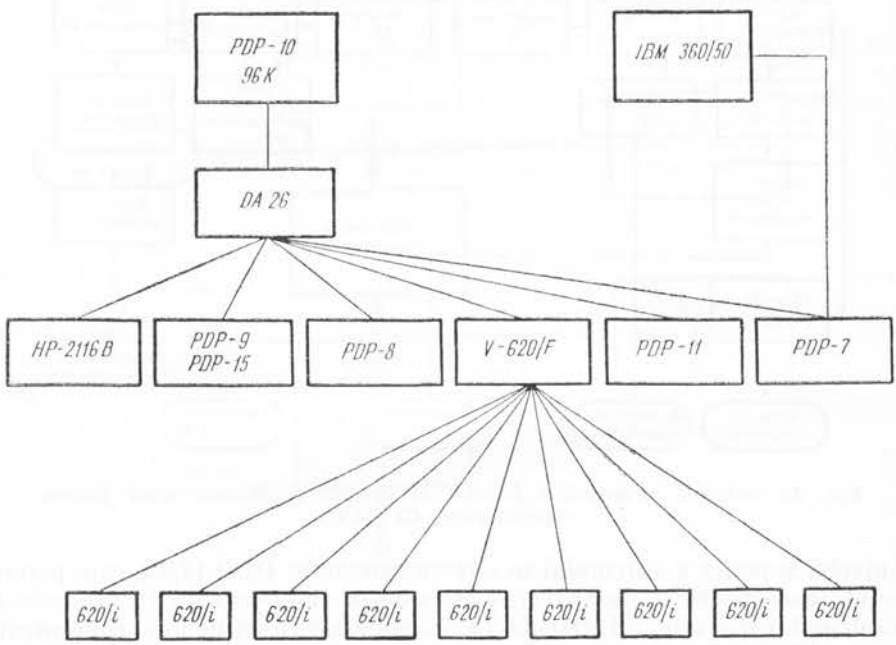


Fig. 38. Exemplu de sistem ierarhic de calculatoare în aplicații de laborator.

8-CDP și un 12-LDP din seria PDP, cu o unitate de memorie de 28 K [75]. Cromatografele, spectrometrele de masă, sistemele combinate GC/MS și spectrometrele RMN sînt cuplate direct la echipamentul de calcul, care efectuează toate etapele de prelucrare a datelor, menționate anterior, la aplica-

țiile respective. Rezultatele sînt fie tipărite numeric, fie afișate sub formă grafică, fie emise printr-un tub catodic, pe perifericele care stau sub comanda unității centrale și sînt amplasate în laboratoarele respective.

Un alt sistem ierarhic, utilizat într-o aplicație de laborator este constituit din calculatoarele PDP-9, GEPAC-4020 și GE-600 [45]. Se observă că tipul de unitate centrală cel mai adesea folosit, atît în construcția echipamentelor integrate de analiză, cît și în crearea sistemelor ierarhice de calculatore pentru laboratoare, este PDP. Mai mult decît atît, s-au menționat și în capitolele dedicate aplicațiilor în conducerea proceselor tehnologice din industria chimică și petrochimică, utilizări ale acestor echipamente electronice de calcul. Digital Equipament Corp. (SUA) a realizat primul minicalculator compact în 1960, iar numărul lor a ajuns astăzi la cîteva mii [76]. Unitățile centrale sînt înglobate astăzi în numeroase echipamente de analiză automată și de proces (cum este de pildă sistemul de cromatografe de gaz, de proces, Beckman), însă pe de altă parte, chiar Digital Equipament Corp. a început să construiască echipamente de laborator proprii, cum ar fi sistemele Digilab și Autolab menționate anterior.

În ordinea frecvenței cu care sînt menționate în aplicații, urmează sistemele Hewlett Packard. Sistemul HP-2000 A, utilizat timp îndelungat, a fost extins în anul 1971, lansîndu-se sistemul HP-3000 [57]. Performanțele acestuia ilustrează practic tendințele de atunci în automatizarea laboratoarelor. Se solicitau echipamente similare calculatoarelor de proces, deci capabile de a prelucra secvențial, în diviziune de timp, datele de la mai multe echipamente de analiză și de a permite, prin sisteme operative adecvate, executarea unor programe în regim off-line datorită facilităților de multiprogramare a memoriei centrale. Legat de necesitatea de a rula aceste programe de prelucrări independente de sistemele analitice, calculatorul este programabil în limbaje evoluate simbolice de tip BASIC și FORTRAN, ceea ce necesită evident și memorii operative mai mari pentru rularea compilatoarelor. Astfel, HP-3000 posedă o unitate centrală minimă de 32 Kbytes, extensibilă pînă la 136 Kbytes în incremente de 8 Kbytes. Tipic calculatoarelor cu destinații multiple și acest sistem posedă toată gama perifericelor de *intrare/ieșire*, precum și o bibliotecă de programe matematice standard.

Așa cum s-a mai arătat, evoluția tipurilor și configurațiilor „calculatoarelor de laborator" este o imagine a evoluției concluziilor cu privire la eficiența economică maximă a unor sisteme de prelucrare a datelor optime. Modelul HP-2100 A, produs în 1973 este destinat exclusiv prelucrării datelor de la 15 instrumente de laborator și are o unitate centrală mai mică, 12 K cuvinte [77], care nu mai permite prelucrări în regim non-proces sau rularea unor programe mai mari scrise, în limbaje simbolice. Este într-adevăr un produs al cerințelor analiștilor de sistem, care au ajuns la concluzia, că echipamentele de calcul specifice laboratoarelor, de multe ori livrate împreună cu *soft-ul aplicației analitice*, sînt mai ieftine decît calculatoarele universale, programate de către utilizatori, în special de la un număr de instrumente analitice în sus.

Aplicațiile off-line se pot face fără dificultate și mult mai ieftin, fie pe calculatoare universale ierarhic superioare, fie în centrele de calcul, care iau ființă într-un ritm tot mai rapid în întreprinderile și instituțiile importante. Desigur că PDP și HP nu sînt singurele tipuri de unități centrale înglobate

în sisteme analitice integrate. Mult utilizate sînt echipamentele numerice de calcul Varian, Data General, Honeywell, General Automation și Interdata, însă numărul producătorilor este în continuă creștere de la an la an. Calculatoarele IBM și CDC (Control Data Corporation) au fost utilizate mai mult drept calculatoare cu acces multiplu, programabile în limbaje evoluate simbolice, cu interfață la procesele analitice, sau drept concentratoare de date.

Într-adevăr au existat și există încă multe cazuri în care s-au preferat aceste tipuri de calculatoare, în special acolo unde numărul instrumentelor analitice era mic și unde unele dintre acestea aveau deja unități de calcul numeric incluse, sau acolo unde s-a considerat mai eficientă utilizarea unui calculator programabil în FORTRAN, decît de a apela la pachete de programe comerciale greu modificabile și adaptabile și la serviciile inerente de implementare ale acestora de către producătorii de echipamente de calcul.

Totodată se observă că s-a optat pentru calculatoare IBM și CDC, în primul rînd în întreprinderi mari cu profil chimic, unde mai existau și alte astfel de echipamente în instalațiile tehnologice sau în centrele de calcul. Capacitățile mari și posibilitățile de extindere ale acestor calculatoare au fost utilizate și în acele aplicații de laborator, la care s-a urmărit, pe lîngă prelucrarea datelor analitice, planificarea și urmărirea lucrărilor experimentale și de rutină, evidența termenelor, a plăților și a stocurilor și executarea unor alte calcule cu caracter de gestiune, evident, utilizînd bazele de date create în fișierele mari ale calculatoarelor ierarhice superioare.

Pentru laboratoarele de cercetare, un număr foarte mare de programe modulare de planificare optimă a experimentelor și de prelucrare statistică a datelor analitice au putut fi memorate și prelucrate pe aceste calculatoare. Astfel de programe sînt de pildă cele de calcule fizico-chimice, publicate de Paul A.D. de Maine, în perioada 1962—1965[78]. Ele au fost scrise în FORTRAN pentru un IBM-1620. Așa cum se va exemplifica în continuare, prin calculatoarele intermediare din laboratoarele de control curent al calității din întreprinderi chimice este posibil accesul la o serie de alte fișiere ale centrelor mari de calcul, care conțin un număr mare de rețete de fabricație, de amestecare și instrucțiuni de lucru pentru efectuarea unor teste de calitate, acestea fiind transmise direct prin terminale de tipărire, laboratoarelor corespunzătoare.

Astfel de aplicații off-line, specifice laboratoarelor industriale și de cercetare și-au demonstrat eficiența de pildă în domeniul prelucrării cauciucului. La „Polymer Corp." s-a creat o bancă de date pe un calculator IBM-360/40, care a mărit considerabil eficiența științifică și materială a experimentărilor, deoarece, în primul rînd, s-a exclus posibilitatea repetării unor experimente sau a efectuării unora cu modificări nesemnificative ale variabilelor independente [79]. Relațiile regresionale dintre componenții amestecurilor și proprietăților acestora, au fost memorate sub formă parametrică și oricînd s-a putut regăsi o rețetă corespunzătoare unor proprietăți dorite. Pentru anumite domenii acceptabile de proprietăți, cunoscînd și corelațiile de costuri, printr-o metodă de optimizare se poate solicita rețeta cu prețul de cost cel mai scăzut.

O aplicație foarte vastă a fost realizată la uzinele Bayer AG din Ieverkusen [80, 81]. S-a combinat aici prelucrarea integrală a informațiilor din laboratoare, cu un sistem de documentare automată. Structura unei cereri de analiză este organizată pe patru nivele. Programul stabilește rețetele de amestecare,

parametrii de vulcanizare, tipul şi desfăşurarea testelor de îmbătrînire şi tipul testelor fizice şi tehnologice necesare. Un ciclu de testare se desfăşoară în modul arătat în continuare. Se completează un formular-tip de cerere şi se introduc datele printr-o consolă cu tastatură.

Prin program, calculatorul stabileşte în mod optimizat numărul şi dimensiunile epruvetelor necesare, în funcţie de necesităţile experimentale şi cantitatea, deci costul, materiilor prime. Reţeta de amestec, parametrii de vulcanizare şi toate informaţiile necesare reglării şi funcţionării preselor şi ale altor utilaje, se transmit în atelierele respective prin tipărirea lor pe imprimantele amplasate chiar acolo. Instrucţiunile pentru laboratoarele de testare sînt transmise de asemenea de către calculator. Vehicularea proceselor verbale şi a documentaţiilor, memorarea datelor pentru testele de durată mare, se face pe un calculator mare din centrul de calcul al întreprinderii.

Corelaţiile dintre parametrii şi proprietăţi sînt identificate automat, se testează limitele standardizate pentru clasele de calitate şi se clasifică produsul testat. Programe speciale determină uzura reactualizată a aparatelor, contabilizează lucrările efectuate şi munca prestată, calculînd totodată şi indicatorii de productivitate a muncii. De asemenea, se ţine evidenţa comenzilor şi a termenelor şi se elaborează automat buletinele complete de analiză. Încărcarea maşinilor de prelucrare şi a aparatelor de testare se face prin optimizarea planurilor de încărcare a acestora, iar unele aparate de laborator sînt chiar reglate on-line de către calculator. Funcţiunile sînt realizate de către un calculator IBM-1800 de 48 K, cu un sistem operativ în timp divizat (TSX-Time Sharing Executive), care are acces, prin teleprelucrare, la mai multe calculatoare mari, de tip IBM 360 şi 370, pe care sînt organizate baza de date, programele de optimizare şi fişierele de documentare. Astfel, 64 de maşini de scris on-line sînt amplasate în laboratoarele de încercări fizice (rezistenţă la rupere şi la întindere, teste termice, optice, electrice etc.) şi în atelierele de preparare a epruvetelor.

Laboratoare de încercări fizice au fost automatizate prin introducerea unor echipamente de calcul şi la Shell, unde s-a utilizat un calculator PDP-11 pentru reglarea aparatelor şi centralizarea, prelucrarea şi afişarea datelor de la un sistem de instrumente destinate testării proprietăţilor mecanice ale spumelor uretanice [82]. Încă din anul 1967, la Celanese Co. s-a introdus un calculator CDC-1700 pentru testarea proprietăţilor fizico-chimice ale fibrelor sintetice. Pentru fiecare sortiment de fibră testat, identificat printr-un cod, se trasează diagramele alungire-forţă, înregistrînd valorile medii, minime şi maxime pentru fiecare set de fibre din acelaşi lot. Spre deosebire de programele pentru acest tip de prelucrări de date, care au fost scrise de utilizatori, pentru prelucrarea datelor de la cromatografe şi spectrometre, cuplate şi ele în on-line la calculator, s-au utilizat programe standard CDC.

Un sistem ierarhic de prelucrare automată a datelor a fost creat la uzinele Basf din Luwigshafen (RFG), încă din anul 1969 [70]. În anii următori, sistemul a fost extins treptat la patru nivele ierarhice cu cîte două calculatoare care comunică prin teletransmitere la 3km, distanţa dintre laboratoarele de cercetare şi centrul de calcul (fig. 39), [23].

Sistemul se caracterizează prin flexibilitate, printr-o capacitate foarte mare de achiziţie de date la interfaţa de proces şi printr-o capacitate practic

nelimitată de prelucrare a datelor la calculatorul final, superior. Primul nivel este format de un calculator IBM S/7 destinat achiziției de date. Fluxul informațional maxim suportat de acest calculator este de 30 K/sec. adică circa 5×10^5 baud, cele mai mari fluxuri provenind de la un sistem GC/MS(10 K/sec) și de la un MS(8 K/sec.). În calculator are loc și o primă reducere a datelor,

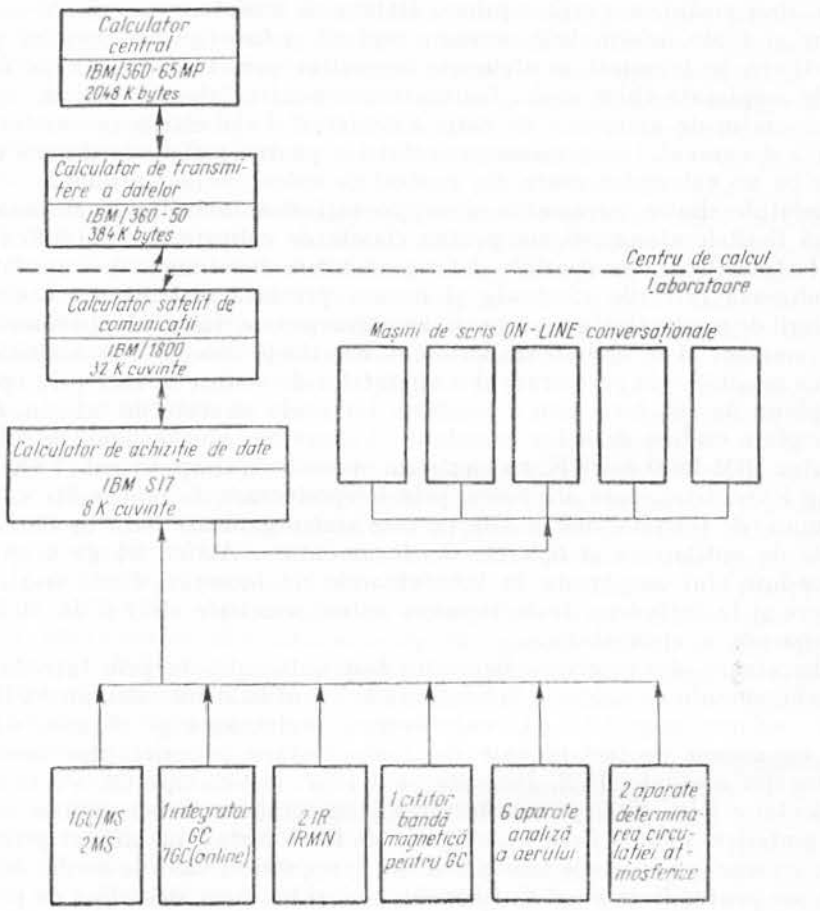


Fig. 39. Exemplu de aplicație a prelucrării automate a datelor analitice, organizată pe patru nivele ierarhice.

realizată prin soft. Cel de al doilea nivel este format de un calculator de proces IBM-1800, care recepționează un flux maxim de 18 K/sec. de la S/7 și care ordonează datele pe seturi complete de date, memorîndu-le pe disc. Seturile complete de date analitice sînt transferate cu o viteză de 2400 biți/sec. spre centrul de calcul. Aici, un calculator intermediar, IBM/360—50, care constituie al treilea nivel ierarhic, preia aceste date și după completarea tuturor informațiilor, le comunică calculatorului superior. Acest calculator deservește și o

serie de alte linii de acces, putînd fi activat și prin rețeaua publică de telefon și telex. Al patrulea nivel este constituit de un calculator foarte puternic, IBM/360—65 MP, care execută toate prelucrările de date și comandă retransmiterea rezultatelor la IBM-1800, prin intermediul celui de al treilea nivel. Acestea sînt tipărite pe terminalele amplasate chiar în laboratoarele de cercetare.

Tot un calculator IBM-1800 s-a utilizat și la Monsanto Chem. Co. pentru achiziția de date și prelucrarea lor on-line de la 40 de cromatografe de gaz și un spectrometru de masă [42].

Orientativ, se poate considera că un calculator de 8 K cuvinte poate prelua și prelucra informațiile de intervale de 5 milisecunde de la 16 cromatografe, dacă este dedicat exclusiv acestor funcțiuni [13]. Totuși, de la caz la caz trebuie ținut cont de gradul de complexitate al acestor programe.

Tot datorită sistemelor operative cu partiție de timp și datorită compilatoarelor de FORTRAN, s-a optat pentru sistemul IBM-1800 cu 24 K și în centrele de cercetare biochimică [68]. Cu un timp de scanare de 500 μsec/punct, și pentru cinci instrumente, ale căror semnale de ieșire sînt citite la fiecare secundă, nu se utilizează decît circa 0,25% din timpul calculatorului, iar împreună cu rularea programelor de calcul, acest grad de utilizare ajunge la 15%. În aplicația menționată, calculatorul s-a cuplat on-line la un GC, un MS, un colorimetru, un analizor de aminoacizi și un activator de neutroni.

În scopul utilizării mai complexe a timpului de calcul și a măririi eficienței aplicației, s-au creat sisteme de fișiere și de acces la ele. Programele non-proces au permis planificarea execuției analizelor primite de către laborator și a încărcării aparatelor. Tot automat se elaborează rapoartele de analiză, formele contabile pentru plăți și bilanțurile de producție. Un astfel de *Sistem de informare și conducere în timp real* (Real Time Information and Management System) s-a dovedit a fi necesar din cauza volumului mare de muncă depusă în laboratoare. Zilnic s-au efectuat în laboratoarele instituției 800 de teste analitice pentru 300 de probe, din care 225 de teste chimice și microbiologice diferite. Clienții au acces telefonic direct la echipamentul de calcul [83].

În ultimii ani în marile întreprinderi și institute de cercetare s-a renunțat tot mai mult la calculatoare mari de proces, programabile și pentru aplicații non-proces, în favoarea sistemelor ierarhice mai eficiente și mai ieftine, în cazul aplicațiilor mari. Similar sistemelor ierarhice compuse din calculatoare Varian, HP, PDP și CDC, sistemele IBM de genul celei de la BASF au fost implementate și în institutele de cercetare. În varianta inițială, S/7 a fost conceput special pentru integrarea în sisteme ierarhice, atît din punct de vedere *hard* cît și *soft*, deși astăzi și aceste calculatoare au fost dotate cu toate tipurile de periferice, cu un sistem operativ de multiprogramare și cu compilator PL/1 pentru a putea fi utilizate și independent de alte calculatoare ierarhice.

Un laborator industrial de cercetare din domeniul medicamentelor și al produselor cosmetice a fost dotat cu un calculator IBM/7, care controlează toate experiențele prin funcțiunile sale de achiziție de date în timp real, memorarea pe bandă magnetică și prelucrarea datelor [84]. Sistemul de calcul este cuplat la cromatografe de gaz și de lichid, difractometre cu raze X, contoare de scintilație și spectrometre de masă cu rezoluții înalte și joase. S/7 poate

fi cuplat la calculatoare medii de tipul IBM-1130 și IBM-1800, și mari, cum sînt IBM-360 și IBM-370. Acestea permit prelucrări matematice statistice vaste ale datelor experimentale, elaborarea modelelor proceselor, reactualizarea lor și simularea completă a proceselor biochimice cu ajutorul acestor modele. Efectul final al aplicației a fost o reducere substanțială a cheltuielilor de experimentare.

În ultimii ani au apărut numeroase echipamente electronice de calcul, special concepute, atît ca hard, cît și ca soft, pentru laboratoarele industriale și de cercetare. La un seminar consacrat prelucrării datelor în analitica instrumentală, din 1971, s-a prezentat sistemul PEP-1 (Perkin Elmer), 4—12 K, pentru 2—6 GC, sistemul DP-90 (Datacon Philips), pentru 15 GC, echipamentul PDP-10 (Digital Equipment Corp.), cu 64 K, 20 de terminale și sateliți PDP-8, pentru GC, MS, GC/MS, UV, RMN și analiză X, calculatorul Siemens-300, pentru GC și MS cu comutare „*sau-sau*" și calculatorul Sigma-3 (Rank Xerox), pentru GC, MS, UV și IR [85]. Este semnificativ, că pentru aplicațiile de laborator, toți furnizorii de echipamente de calcul oferă și soft-ul de aplicație pentru fiecare tip de aparat de analiză, însă acesta costă de 2,5 ori mai mult decît hard-ul. Aceste programe sînt totuși elaborate sub forme relativ generale, deoarece problemele care se cer rezolvate în toate aplicațiile, indiferent de tipul aparatelor, pot fi abordate tot în mod general [86]. Toate programele de prelucrare a datelor cuprind rutine pentru:

— ameliorarea rezoluțiilor;
— filtrarea și comprimarea datelor;
— identificarea punctelor maxime și a trecerilor prin zero;
— aproximarea prin serii Fourier a funcțiilor empirice;
— corecția liniei de bază;
— separarea curbelor suprapuse;
— reglarea unor parametrii de funcționare ale aparatelor analitice;
— întocmirea și editarea rapoartelor.

Experiența mondială cîștigată pînă în prezent cu prilejul a cîtorva mii de implementări a permis formularea cîtorva concluzii deosebit de importante, de care trebuie să se țină cont, în orice caz, la aplicațiile viitoare. Chiar dacă concluziile nu sînt general valabile, factorii analizați pentru a putea ajunge la ele, trebuie luați în considerare în toate analizele de sistem. Desigur că se impune atît analiza în parte a aspectelor de *hard* și de *soft*, însă doar pînă la o limită, dincolo de care, cele două aspecte nu mai pot fi separate, Datele analitice nu necesită de obicei mai mult decît 3—4 zecimale, ceea ce înseamnă că lungimea maximă a cuvîntului nu trebuie să depășească 16—18 biți, la lungimi mai mari crescînd mult prețul echipamentului. De asemenea, o viteză de 1—2 μ secunde pe ciclu în unitatea centrală satisface necesitățile impuse de fluxurile informaționale specifice. Este foarte important ca sistemul să permită deservirea a 10—20 de echipamente terminale la distanțe de cîteva sute de metri. Luarea în considerare a acestora este importantă, deoarece costul acestora poate dubla prețul echipamentului global de calcul [87]. În ceea ce privește alegerea interfeței la proces, ținînd cont de gradul de automatizare al aparatelor analitice și de digitalizare a multor semnale, nu este rațională introducerea în calculator a tuturor semnalelor analogice, deoarece convertoarele sînt destul de costisitoare.

De asemenea, oportunitatea unor ieşiri de comandă din calculator trebuie judecată de la caz la caz, deoarece dublarea sau înlocuirea buclelor de reglare existente în blocul de comandă al aparatelor de analiză nu este raţională. În majoritatea cazurilor sînt suficiente ieşiri digitale de tip contact pentru comutarea automată a sistemelor de prelucrare a probelor şi pentru fixarea scării de sensibilitate. În ceea ce priveşte dimensiunea memoriei centrale, aceasta depinde de soft-ul solicitat. Cert este că, odată cu creşterea memoriei din unitatea centrală, devine posibilă rularea compilatoarelor limbajelor simbolice şi deci o programare mult mai simplă, însă în acelaşi timp creşte costul operaţiunilor de calcul şi de transfer.

Costurile a 10^9 operaţii simple de tip adunare, pentru diferite tipuri de calculatoare sînt redate în continuare [87]:

tip	exemplu	cost
MINICALCULATOR	Varian 620 i	0,50 DM
CALCULATOR MEDIU	IBM 360/44	3,00 DM
CALCULATOR MARE	UNIVAC 1108	12,00 DM

Preluarea unui număr mare de funcţiuni de reglare de către calculator nu este indicată, deoarece odată cu reducerea gradului de specializare al aparatului, creşte efortul de programare, care întotdeauna este mai costisitor decît hard-ul. Funcţii mult mai ieftine şi mai eficiente sînt cele de memorare, de corecţie şi de prelucrare matematică ale datelor brute. Calculatoarele medii multiprogramabile sau cu acces multiplu, pot uneori să nu contribuie deloc la obţinerea unor beneficii suplimentare sau pot chiar să ducă la cheltuieli suplimentare pentru construcţii, climatizare, întreţinere şi programare, atunci cînd nu sînt încărcate complet cu programe de proces şi de non-proces. Pe de altă parte, furnizorii aparatelor de analiză continuă să le perfecţioneze pe acestea, înglobînd microunităţi de calcul, care nici nu mai depăşesc 10% din preţul aparatului, astfel că datele sînt deja prelucrate parţial, gradul de încărcare al unui calculator mediu scăzînd şi mai mult.

Ţinînd cont de aceste aspecte, se poate considera că soluţiile cele mai eficiente din punct de vedere economic, pentru automatizarea laboratoarelor, sînt sistemele ierarhice compuse din minicalculatoare de proces la primul nivel, legate în regim de sateliţi la un calculator de capacitate medie, multiprogramabil sau cu acces multiplu şi capabil să deservească un număr mare de echipamente periferice.

4.6. Aplicaţii ale calculatoarelor în instalaţii pilot şi semiindustriale

Industria chimică şi petrochimică modernă de astăzi are cîteva trăsături caracteristice deosebit de importante pentru progresul multor ramuri industriale beneficiare, practic, pentru întreaga economie a unei ţări dezvoltate.

În primul rînd s-ar putea menționa ritmul de dezvoltare deosebit de înalt al producției globale, care depășește, în țările dezvoltate industrial, ritmul mediu al dezvoltării industriale. O a doua caracteristică ar fi o permanentă scurtare a perioadelor de uzură morală a procedeelor tehnologice. La acestea se adaugă restricțiile cantitative și calitative ale materiilor prime naturale, consumurile mari de energie din instalațiile chimice și lărgirea considerabilă a gamei de produse chimice pentru toate destinațiile. În decursul istoriei mai vechi, dar și mai recente a chimiei, foarte adesea conjuncturi specifice au impus modificări ale procedeelor tehnologice, ale materiilor prime consumate sau ale sortimentelor de produse,

Necesitatea de a satisface nevoile mereu crescînde de produse chimice ale celor mai diverse ramuri industriale și neindustriale, de a crea înlocuitori în continuu perfecționați ai substanțelor naturale, de a valorifica cît mai complex toate materiile prime, chiar și cele cu potențial redus de prelucrare și de a realiza toate acestea, cu cheltuieli tot mai reduse, a dus la o dinamică deosebit de ridicată și o flexibilitate avansată a industriilor chimice.

O mare pondere valorică au astăzi un număr imens de substanțe de tonaj mic și mediu, de sinteză fină, cu perioada de uzură morală uneori de ordinul a cîțiva ani, cum este cazul produselor farmaceutice și cosmetice, al unor ierbicide, detergenți, materiale plastice, catalizatori și al altor substanțe sau materiale. În realizarea unor sarcini atît de complexe, ca cele cîteva menționate, desigur că cercetării chimice aplicative i-au revenit obiective de o importanță primordială.

Eforturile în acest domeniu s-au îndreptat spre două căi principale: creșterea eficienței lucrărilor de documentare și experimentare în laborator, pînă la obținerea unor produse noi, și de la definirea unor procedee de la faza de laborator, pînă la etapa de valorificare la scară industrială a rezultatelor experimentale. De fapt, creșterea eficienței înseamnă alegerea acelor căi de cercetare, care duc cu un efort uman și material minim, la rezultatele cele mai valoroase posibile, într-un timp optim. Din această formulare generală a problemei, rezultă că ea necesită spre rezolvare trei factori: criterii decizionale, metode de abordare și viteză în elaborare. Este ușor de recunoscut, că acești trei factori sînt principalele caracteristici care justifică și fac chiar necesară utilizarea calculatoarelor electronice. După ce, în capitolele anterioare s-au menționat numeroasele posibilități de utilizare ale acestora în cele mai diverse domenii ale cercetării chimice, de la documentarea automată și pînă la organizarea marilor laboratoare dotate cu sisteme integrate de calculatoare, acest capitol este dedicat unor aplicații în stații pilot în instalații semiindustriale.

Aceste aplicații pot fi considerate printre cele mai complexe, deoarece cuprind cele mai variate moduri de lucru, de la simulări de modele și de la prelucrări de date în regim off-line, pînă la conducerea în regim DDC a unor instalații, de la conducerea unor procese chimice, pînă la supervizarea unor echipamente analitice.

De asemenea, programele prezintă o diversitate foarte mare, cuprinzînd simple achiziții de date, algoritmi complecși de reglare, programe vaste de planificare statistică a experimentelor și simulări de procese tehnologice complexe.

Utilizarea, în ultimul timp pe scară tot mai largă, a echipamentelor electronice de calcul a fost motivată de un număr mare de avantaje specifice acestor aplicații. Și aceste avantaje s-ar putea clasifica în *avantaje de hard*, adică legate de utilajele tehnologice și echipamentele de reglare, și *avantaje soft*, adică acelea care privesc modul de operare al instalațiilor și tehnica obținerii și valorificării datelor experimentale. Evident că ambele avantaje duc în final la importante beneficii materiale.

Instalațiile pilot sînt de obicei foarte scumpe, față de ceea ce produc în mod nemijlocit, ele fiind constituite de regulă din utilaje-unicat, construite din materialele cele mai rezistente la coroziune. Conductele și utilajele sînt prevăzute cu racorduri și îmbinări numeroase, pentru a permite o utilizare cît mai diversă a instalației. De asemenea, aparatura de măsură are de obicei dimensiuni diferite de cele uzuale în instalații industriale, iar clasele de precizie solicitate sînt mai mari. Ele sînt construite tot din materialele cele mai rezistente, pentru a putea fi utilizate practic, în orice mediu chimic și fizic.

Adaptarea sau recalibrarea unor elemente primare sau a transmiterelor, la schimbarea domeniilor de măsurare a vîscozităților sau a temperaturilor fluxurilor tehnologice sînt operațiuni destul de anevoioase și imprecise în unele cazuri (de exemplu, în cazul diafragmelor), iar în altele chiar imposibile, impunîndu-se schimbarea aparatelor, cînd se trece de la un proces la altul (de exemplu, în cazul rotametrelor). Alte dificultăți provin și din imposibilitatea cunoașterii precise a parametrilor și a compozițiilor unor fluxuri tehnologice, ceea ce face, de la început dificilă întocmirea unor specificații exacte pentru utilaje și echipamente. De obicei este ușor de văzut, că și precizia datelor necesare cercetătorilor vor fi grevate de anumite erori.

Stațiile pilot fiind destinate în primul rînd testelor tehnologice, corectitudinea seturilor de date este de o importanță cu totul specială, atît din punct de vedere al valorilor absolute ale variabilelor, cît și din cel al achiziției lor corecte, adică simultan în unele procese speciale sau ținînd cont de timpii de staționare în utilaje, pentru procese lente. În astfel de testări cu frecvențe înalte s-ar cere o muncă manuală imensă, ceea ce ar reduce considerabil timpul personalului de calificare înaltă, destinat de fapt muncii de creație.

O altă problemă de „hard" este cea a regulatoarelor. Fără a cunoaște exact procesul chimic, respectiv *„răspunsul"* lui la variația parametrilor de intrare, alegerea unor scheme de reglare analogică poate fi dificilă, chiar și fără a mai lua în considerare reacordarea buclelor, atunci cînd se schimbă procesul. Spre a da un singur exemplu, dacă se consideră schema de reglare a debitului de agent de încălzire sau de răcire din mantaua unui reactor tip agitare este ușor de recunoscut, că vor fi necesari tipuri sau algoritmi diferiți de reglare, în funcție de faptul dacă procesul este continuu sau discontinuu, dacă are loc doar un fenomen fizic sau și unul chimic și în aceste cazuri, în funcție de exotermicitatea fenomenului.

În marea majoritate a problemelor amintite pînă aici, calculatorul poate interveni în mod deosebit de eficient. Validitatea datelor este asigurată prin corecția tuturor variabilelor pînă la încheierea bilanțurilor globale și parțiale pe toate secțiunile instalației. Datele sînt grupate apoi în mod logic în seturi de date exacte, împreună cu un număr dorit de variabile calculate,

de interes fundamental pentru cercetători. Documentația funcționării este întocmită, tipărită și memorată automat.

În același timp, achiziția de date și sistemele de întreruperi prioritare din proces asigură o securitate mai mare în funcționarea instalației, ceea ce de asemeni este deosebit de important în pilotare. În cazul de care, de la început se optează pentru un calculator de proces pentru conducerea unor instalații-pilot, se poate renunța complet la buclele de reglare analogice, calculatorul reglînd variabilele în regim direct numeric (DDC).

Avantajele constau evident din reducerea sau, cel puțin, raționalizarea cheltuielilor de automatizare, din posibilitatea reglării predictive pe baza unor algoritmi superiori celor clasici, din acordarea simplă a buclelor de reglare numerice de la consola de proces a calculatorului, prin simularea constantelor algoritmilor și din ușurința schimbărilor principiilor de reglare. Practic, acordarea buclelor, stabilirea schemei lor și modificarea acestora, atunci cînd este nevoie, devine o problemă de „soft".

Conducerea pilotărilor prin calculator aduce însă nenumărate avantaje și din punctul de vedere al valorificării datelor. Avînd la dispoziție seturi consistente de date experimentale, devine posibilă și o prelucrare corectă a acestora. Programele de aplicație permit însă și mai mult. Experimentele pot fi planificate optim în scopul reducerii numărului lor, parametrii unui test se stabilesc și se reglează on-line, trecerea la seturi cu nivelele următoare ale „*factorilor*" se realizează automat, deciziile privind necesitatea sau calea de continuare sînt luate rapid și pe baza unor criterii optime [88]. Alte programe de nivel superior efectuează corelarea datelor cu semnificații statistice maxime, după ce elimină tot pe baza unor principii statistice, parametrii improbabili. Odată identificat modelul, procesul poate fi optimizat cu ajutorul unor tehnici numerice devenite clasice, rezultînd în final combinațiile optime de variabile, care duc la valoarea extremă urmărită a funcției obiectiv, adică variabilele fixe de proiectare a instalației similare, la scară industrială.

În ultima instanță, toate aceste facilități oferite de către calculatoarele electronice, se concretizează în reducerea numărului și duratelor experimentelor, în prelucrarea mai rapidă a datelor, în utilizarea mai eficientă a muncii creatoare a cercetătorilor și în final, în lansarea mult mai rapidă a noilor produse pe piețele de desfacere. S-a menționat adesea, că utilizarea echipamentelor electronice de calcul este eficientă nu numai din punctul de vedere al beneficiilor realizate pe urma produselor noi lansate cu prioritate, ci și din acela al amortizării rapide a cheltuielilor impuse de achiziționarea și întreținerea unor instalații mai pretențioase, și de operarea lor de către un personal cu grad înalt de pregătire profesională [89].

Fiind un domeniu deosebit de flexibil de aplicație, desigur că și abordarea conducerii unor instalații de acest gen și a valorificării lucrărilor de pilotare, s-a realizat cu configurații diferite de calculatoare. Practic, toate modurile de lucru au fost utilizate cu succes, de la achiziția de date on-line și prelucrarea datelor off-line și pînă la echipamente complexe cu reglare DDC optimizată. În ceea ce privește dimensiunile aplicațiilor, ele au acoperit de asemeni un domeniu foarte larg, de la studiul funcționării unor utilaje unitare, pînă la conducerea economic optimizată a unor instalații productive semiindustriale.

Cîteva aplicații vor ilustra în continuare unele din cele mai semnificative realizări în domeniul implementării unor calculatoare electronice în procesele de cercetare pe instalații pilot și în cele de producție, ca și pe cele semiindustriale. O primă observație, semnificativă pentru succesul de care s-au bucurat aceste acțiuni în industria chimică este aceea, că o consultare a statisticilor lui Farrar [7] adică prezența calculatoarelor în instalațiile experimentale la marea majoritate a întreprinderilor care au oferit informații autorului. Este însă desigur de așteptat, că aceste statistici să nu fie complete, dat fiind caracterul de cercetare al aplicațiilor.

Una din implementările menționate aici a unui calculator destinat reglării direct numerice a unui proces chimic experimental, datează din anul 1965. Ea a avut loc într-o instalație-pilot de obținere a acetonei, din cadrul laboratoarelor Institutului Warren Spring Lab. din Stevenage Anglia, unde s-a utilizat un calculator ARCH-9000. Din același an datează și două aplicații din SUA, din domeniul studierii proceselor catalitice din industria petrochimică.

Cu ajutorul unui calculator, în instalațiile pilot ale lui American Oil Co. s-au studiat fenomenele de îmbătrînire ale catalizatorilor și cinetica reacțiilor catalitice eterogene. [90] Achiziția datelor s-a realizat concomitent din 25 de utilaje. Analizoare continue și cromatografe de proces furnizează valorile densităților, vîscozităților, culorilor, conținutul de oxigen, hidrogen și carbon pe straturile de catalizator și compoziția fluxurilor. Studii similare s-au efectuat la Humble Oil (ESSO Co.), unde datele s-au obținut pe benzi perforate, prelucrate off-line pe un calculator mai mare decît cel de proces.

O fiabilitate deosebit de înaltă a prezentat calculatorul Argus 308 de 8 K, utilizat în stațiile pilot ale universității din Manchester (Institutul de Știință și Tehnologie) [91]. El a funcționat fără cădere peste 8 000 de ore, un indice deosebit de important pentru utilizarea DDC-ului. În acest regim, s-au reglat coloanele de separare ale amestecurilor de metanol, *i*-propanol, *n*-propanol și *n*-butanol, obținînd componenți de puritate peste 98%.

Aplicațiile calculatoarelor de proces în instalațiile experimentale constituie exemple concludente pentru modul de reglare multiprogramată. Acesta a fost posibil cu echipamente obișnuite în timp real, de dimensiuni medii, deoarece în general, stațiile pilot nu au un număr deosebit de mare de variabile. Conducerea mai multor instalații de către un singur calculator este desigur o soluție economică deosebit de avantajoasă și răspunde la o serie de păreri sceptice în legătură cu rentabilitatea automatizării superioare ale stațiilor pilot [92].

Un exemplu al unei aplicații de acest tip este cea de la Union Carbide Co., unde s-a introdus încă din 1969 un calculator de proces CDC-1700 de 32 K [93]. Acesta achiziționează datele în timp real de la 13 reactoare chimice și 15 cromatografe de proces de pe 100 de fluxuri tehnologice, totalizînd 500 de componenți. Cinci stații pilot sînt cuplate on-line la calculator, iar mesajele și rapoartele sînt tipărite și afișate pe periferice terminale, amplasate în fiecare din stații. Utilizînd un limbaj de aplicație simbolic foarte evoluat (AUTRAN) și programe speciale de aplicație, printre care cele de gestionare a fișierelor istorice de parametrii, utilizatorii și-au elaborat singuri propriile programe aflate în exploatare.

Programele independente pentru fiecare stație pilot sînt apelate și rulate secvențional, în timp real, sub comanda unui sistem operativ de multiprogramare. După colectarea unui număr de seturi complete de date, fixat prin program, datele sînt prelucrate în vederea elaborării și reactualizării modelelor necesare studierii proceselor. Același calculator deservește și echipamentele de analiză de mare precizie, din laboratorul de cercetări, comun tuturor stațiilor pilot. Partiția multiplă a memoriei centrale și sistemul operativ permit și rularea unor programe științifice off-line, în aria neprotejată „background".

Un sistem dublu de calculatoare de același tip s-a utilizat și în stațiile experimentale ale societății Merck (SUA), la reglarea DDC a două instalații discontinue. Cele două calculatoare sînt cuplate, însă de fapt nu este vorba de un sistem dual propriu-zis. Primul execută programele complete de supraveghere și conducere ale celor două instalații pe baza unor modele, care sînt simulate în paralel, pe cel de-al doilea calculator. Simularea are drept scop, verificarea programelor de conducere și se face tot în timp real, datele fiind preluate de la primul calculator.

În final, două exemple vor ilustra utilizarea unor calculatoare de proces în instalații semiindustriale. Aceste instalații funcționează o mare parte a timpului în regim de microproducție, în special în cazul produselor chimice de mic tonaj, cum sînt cele cosmetice și medicamentele. Într-o astfel de uzină, s-a implementat un calculator IBM S/7 care prelucrează datele analogice din instalație și de la o serie de analizoare continue și cromatografe de proces. În afara reglării proceselor chimice și a controlului sever al calității produselor, calculatorul mai îndeplinește și sarcini tipice instalațiilor industriale: optimizarea încărcării liniilor de ambalare, planificarea lucrărilor de întreținere preventivă, gestionarea depozitelor și altele [84].

De dată mai recentă este utilizarea unui minicalculator PDP/11/20 într-o instalație semiindustrială de sinteză a proteinelor, din U.R.S.S. [94].

În toate aplicațiile menționate, fără excepție, se subliniază beneficiile importante aduse de aceste calculatoare, prin reducerea timpului de experimentare, concluziile semnificative trase din experimentele rațional programate și corect executate, precum și din economiile importante de materii prime, energie și forțe umane. Calculatoarele electronice vor continua în orice caz să fie utilizate pe scară tot mai largă în astfel de instalații, cu atît mai mult cu cît tendințele generale de astăzi în elaborarea procedeelor tehnologice sînt îndreptate spre scurtarea considerabilă a lucrărilor de experimentare, prin utilizarea unor metode matematice deosebit de eficiente, aplicate în prelucrarea datelor.

BIBLIOGRAFIE

1. Kloft, F. R. În: Regelungstechn. Praxis Prozessrechn., vol. **13**, nr. 1, febr. (1971), p. 13
2. Burkhardt, Jr, K. J. *IBM Contributed Program Library* 1130—17.3.002
3. Morrey, J. R. În: Anal. Chem., vol. **40**, nr. 6, mai (1968), p. 905
4. Savitsky, A., Golay, M. J. R. În: Anal. Chem., vol. **36**, (1964), p. 1627
5. Ogle, F. T., Richardson, R. C., Roark, W. G. În: Chem. Eng. Progr., vol. **67**, nr. 10 (1971), p. 48